QUELQUES MÉTHODES INSTRUMENTALES DESTINÉES AU DOSAGE DES ÉLÉMENTS TRACES ET MINEURS DANS LE FER, L'ACIER ET LES MÉTAUX ET ALLIAGES NON-FERREUX

ELSIE M. DONALDSON

MONOGRAPHIE 884F

Energy, Mines and Resources Canada
Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

85-2529/

Energy, Mines and Resources Canada | Énergie, Mines et Ressources Canada

CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology | Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

QUELQUES MÉTHODES INSTRUMENTALES DESTINÉES AU DOSAGE DES ÉLÉMENTS TRACES ET MINEURS DANS LE FER, L'ACIER ET LES MÉTAUX ET ALLIAGES NON-FERREUX

ELSIE M. DONALDSON*

MONOGRAPHIE 884F

MAR 15 1985

155 pp

MICROMEDIA

*Chercheur, Groupe des projets spéciaux, Laboratoire de chimie, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1985

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste auprès du:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, (Canada) K1A 0S9

N° de catalogue M32-884/1984F
ISBN 0-660-91420-4

au Canada: 15,00 $
à l'étranger: 18,00 $

Prix sujet à changement sans préavis

PRÉFACE

Les méthodes instrumentales décrites dans le présent ouvrage ont été mises au point par l'auteur au cours de quelque vingt ans de travaux de recherche et de développement portant sur le dosage des éléments traces et mineurs présents dans les minerais, les métaux et les alliages. Les méthodes utilisées pour déterminer la présence d'impuretés dans les métaux au molybdène et au tungstène de grande pureté ont été élaborées lors des travaux effectués par la Sous-division de chimie analytique de l'ancienne Division des sciences minérales en collaboration avec le Groupe de consultants sur l'analyse des métaux réfractaires du Groupe de travail sur les structures et les matériaux au sein du Groupe consultatif pour la recherche et la réalisation aérospatiales (AGARD) de l'OTAN. Les diverses méthodes servant à doser les éléments traces et mineurs dans les alliages à base de cuivre ont été établies avec le concours du National Bureau of Standards, à Washington (D.C.), lors de l'analyse des laitons et des bronzes en tant qu'étalons spectrographiques. Bon nombre des méthodes récentes ont été élaborées surtout à des fins d'analyse des minerais et concentrés de référence candidats produits dans le cadre du Projet canadien des matériaux de référence certifiés (PCMRC) parrainé par CANMET. Toutefois, au cours de l'étude expérimentale de ces méthodes, un grand nombre de ces dernières ont également été appliquées au fer et à l'acier, ainsi qu'à divers matériaux non ferreux. La plupart de ces méthodes ont été décrites dans la revue Talanta, et certaines l'ont été plus brièvement dans de vieux rapports obscurs de la Direction des mines. En conséquence, on a jugé qu'un recueil de ces méthodes sous forme de livre serait utile au Laboratoire de chimie de CANMET, de même qu'à de nombreux laboratoires industriels et commerciaux.

Dans le présent ouvrage, nous avons essayé de décrire à fond les méthodes à suivre pour analyser chaque élément, tout en fournissant aux chimistes et autres intéressés tous renseignements utiles sur les réactions chimiques en jeu, les interférences pertinentes et les limites des méthodes à l'étude. Nous avons également pris soin d'indiquer chaque étape en ordre logique et d'en expliquer les raisons afin de souligner l'importance à accorder aux détails qui, s'ils étaient omis, pourraient conduire à de mauvais résultats. Nous ne prétendons pas qu'une méthode particulière soit applicable à tous les types d'acier ou aux différents types d'alliages particuliers pouvant être rencontrés dans un laboratoire de chimie. Cependant, les procédés de décomposition décrits et les méthodes instrumentales subséquentes sont applicables aux types d'échantillons énumérés dans les tableaux pertinents présentés à l'annexe A. Ces tableaux, sauf pour ce qui est des réserves faites aux tableaux 22 et 23, donnent les résultats obtenus par l'auteur, au cours des travaux d'expérimentation préliminaires, pour le National Bureau of Standards, le British Chemical Standards et le Projet canadien des matériaux de référence certifiés et, à défaut de matériaux de référence, pour les matériaux auxquels des quantités connues de

l'élément désiré ont été ajoutées. Nous sommes d'avis que ces résultats peuvent s'avérer utiles, à des fins de comparaison, aux chimistes qui utiliseront ces méthodes. Ces résultats montrent également le degré d'exactitude qu'il est possible d'atteindre grâce à ces méthodes.

Bien que les méthodes d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.) aient remplacé, en raison de leur rapidité, beaucoup de méthodes spectrophotométriques, particulièrement en ce qui concerne le dosage de l'aluminium, du cuivre, du fer, du manganèse et du nickel, nous avons jugé bon d'inclure dans le présent ouvrage les méthodes spectrophotométriques à utiliser pour ces éléments parce qu'elles sont encore utiles à des fins d'arbitrage, ainsi qu'aux laboratoires non dotés d'installations S.A.A. Le travail d'expérimentation visant toutes les méthodes S.A.A. récemment publiées a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Techtron, modèle AA-6. Les méthodes utilisées pour déterminer la présence d'impuretés dans les métaux au niobium et au tantale de grande pureté, lesquelles ont été mises au point en même temps que celles servant aux métaux au molybdène et au tungstène de grande pureté, n'ont pas été incluses à cause de leur intérêt restreint pour les analystes. Les références pertinentes sont indiquées, dans la plupart des cas, à la fin du résumé de la méthode particulière utilisée pour les métaux au molybdène et au tungstène de grande pureté.

Les concentrations d'hydroxyde d'ammonium et tous les acides concentrés utilisés dans ces méthodes sont tels qu'indiqués au tableau 1 de l'annexe B. Sauf indication contraire, de l'eau distillée devrait être utilisée pour préparer les solutions diluées de ces réactifs et de tous les réactifs solides. Pour ce qui est des méthodes spectrophotométriques, le volume exact recommandé de réactif chromogène ou complexant doit être ajouté aux solutions d'étalonnage et d'échantillon.

Dans toutes les méthodes décrites, nous nous sommes efforcés de respecter les unités métriques actuellement en usage, conformément au Guide canadien de familiarisation au système métrique. Nous nous sommes toutefois permis, pour des raisons de concision, d'utiliser le symbole non métrique "M" pour désigner la concentration en moles par litre.

Enfin, nous tenons à remercier D.M. Varette pour avoir dactylographié la première version du texte et des tableaux, ainsi que L. Hosson de la Section du traitement des textes pour avoir dactylographié le rapport dans sa forme définitive.

Ottawa (Canada) Elsie M. Donaldson

Août 1980

TABLE DES MATIÈRES

	Page
PRÉFACE	1
Dosage, par absorption atomique, de l'aluminium dans le fer, l'acier, le ferro-vanadium et les alliages à base de cuivre et de nickel après séparation avec cathode en mercure et extraction du complexe d'acétylacétone d'aluminium	1
Dosage, par spectrophotométrie, de l'aluminium dans le fer, l'acier, le ferro-vanadium, les alliages à base de cuivre et de nickel et les métaux au molybdène et au tungstène avec du violet de pyrocatéchol	7
Dosage, par absorption atomique, de l'antimoine dans les métaux au cuivre et les alliages à base de cuivre et de plomb après séparation par coprécipitation avec du fer-lanthane	14
Dosage, par spectrophotométrie, de l'antimoine dans les métaux au cuivre et les alliages à base de cuivre et de plomb selon la méthode à l'iodure après séparation par coprécipitation avec du fer-lanthane et extraction du xanthate	17
Dosage, par spectrophotométrie, de l'arsenic dans les métaux au cuivre et les alliages à base de cuivre selon la méthode au bleu de molybdène après séparation par coprécipitation avec du fer et extraction du xanthate	23
Dosage, par absorption atomique, du bismuth dans les métaux au cuivre et les alliages à base de cuivre après séparation par coprécipitation avec du fer	28
Dosage, par absorption atomique, du bismuth dans les métaux au cuivre et les alliages à base de cuivre, d'étain et de plomb après séparation par extraction de la diéthyldithiocarbamate	31
Dosage, par spectrophotométrie, du bismuth dans les métaux au cuivre et les alliages à base de cuivre, d'étain et de plomb selon la méthode à l'iodure après séparation par extraction de la diéthyldithiocarbamate et du xanthate	34
Dosage, par spectrophotométrie, du bore dans le fer et l'acier avec la curcumine après séparation par extraction au chloroforme du complexe d'éthyle-2 et d'hexanediol-1,3	38
Dosage, par absorption atomique, du chrome dans le fer, l'acier, les alliages nickel-cuivre et les alliages à base d'aluminium et de zirconium après séparation par extraction au chloroforme-tribenzylamine	43
Dosage, par absorption atomique, du cobalt dans les métaux au nickel, au molybdène et au tungstène de grande pureté après séparation par extraction du complexe de thiocyanate-diantipyrylméthane	48
Dosage, par spectrophotométrie, du cuivre dans les métaux au molybdène et au tungstène de grande pureté avec le bathocuproène	52
Dosage, par spectrophotométrie, du fer dans les métaux au molybdène et au tungstène de grande pureté avec le bathophénanthroline	56
Dosage, par spectrophotométrie, du fer dans les métaux au cuivre et les alliages à base de cuivre selon la méthode au thiocyanate après séparation par extraction de l'éther isopropylique	59
Dosage, par spectrophotométrie, du manganèse dans les métaux au molybdène et au tungstène de grande pureté à l'aide de PAN	62
Dosage, par absorption atomique, du molybdène dans le fer et l'acier après séparation par extraction de la α-benzoïnoxime ou par extraction de la α-benzoïnoxime et du xanthate	67

TABLE DES MATIÈRES (suite)

Page

Dosage, par spectrophotométrie, du nickel dans les métaux au molybdène et au tungstène de grande pureté par extraction au chloroforme du complexe de nickel-II et de diméthylglyoxime 72

Dosage, par spectrophotométrie, du nickel dans les métaux et alliages au cuivre, au magnésium et à l'aluminium par extraction au chloroforme du complexe de nickel-II et de diméthylglyoxime 75

Dosage, par spectrophotométrie, du sélénium dans les métaux et alliages au cuivre avec du diaminobenzidine-3,3' après séparation par extraction du xanthate 80

Dosage, par spectrophotométrie, du silicium dans les métaux et alliages au cuivre par extraction à l'alcool n-amylique de l'acide α-silicomolybdique 85

Dosage, par spectrophotométrie, du tellure dans les métaux et alliages au cuivre par extraction au chloroforme du complexe hexabromure-diantipyrylméthane de tellure-IV après séparation par coprécipitation avec du fer et extraction du xanthate 89

Dosage, par absorption atomique, de l'étain dans le fer, l'acier et les alliages à base de cuivre, de zirconium, de titane, d'aluminium et de zinc après séparation par extraction de l'iodure 93

Dosage, par spectrophotométrie, de l'étain dans le fer, l'acier et les alliages à base de cuivre, de zirconium, d'aluminium et de zinc avec la galléine après séparation par extraction de l'iodure 98

Dosage, par spectrophotométrie, du titane dans les métaux au molybdène et au tungstène de haute pureté, le fer, l'acier, les métaux à l'aluminium et les alliages à base d'aluminium et de nickel avec du diantipyrylméthane 103

Dosage, par spectrophotométrie, du tungstène dans le fer et l'acier par extraction au chloroforme du complexe tungstène-thiocyanate-diantipyrylméthane 109

Dosage, par spectrophotométrie, du vanadium dans le fer, l'acier et les alliages à base d'aluminium et de nickel par extraction au chloroforme du complexe N-benzoyle-N-phénylhydroxylamine 113

Dosage, par absorption atomique, du zinc dans les métaux au nickel, au molybdène et au tungstène de haute pureté après séparation par extraction du complexe thiocyanate-diantipyrylméthane 117

ANNEXE A A-119

Tableaux, montrant les résultats obtenus pour les éléments suivants:

1. Aluminium dans le fer, l'acier et les alliages ferreux et non-ferreux NBS et BCS A-121

2. Aluminium dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène A-123

3. Antimoine dans des alliages non-ferreux NBS et BCS et dans des barres de cuivre commercial PCMRC A-124

4. Arsenic dans les alliages à base de cuivre NBS et BCS A-125

5. Bismuth dans les alliages non-ferreux NBS et BCS A-126

6. Bore dans le fer et l'acier NBS et BCS A-127

7. Chrome dans le fer, l'acier et les alliages non-ferreux NBS et BCS . A-128

TABLE DES MATIÈRES (suite)

Page

8. Cobalt dans des échantillons synthétiques au nickel, au molybdène et au tungstène A-130

9. Cuivre dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène A-130

10. Fer dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène A-130

11. Fer dans les alliages à base de cuivre NBS A-131

12. Manganèse dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène A-132

13. Molybdène dans le fer et l'acier NBS et BCS A-133

14. Nickel dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène A-134

15. Nickel dans des alliages à base de cuivre NBS et BCS A-135

16. Nickel dans des alliages à base d'aluminium et de magnésium NBS et BCS A-136

17. Sélénium dans des barres de cuivre commercial PCMRC A-136

18. Silicium dans des alliages synthétiques à base de cuivre A-136

19. Silicium dans des alliages à base de cuivre NBS A-137

20. Tellure dans des alliages à base de cuivre NBS A-137

21. Étain dans le fer, l'acier et les alliages non-ferreux NBS et BCS .. A-138

22. Titane dans des échantillons synthétiques au molybdène, au tungstène et à l'aluminium A-140

23. Titane dans le fer, l'acier et les alliages non-ferreux NBS et BCS . A-141

24. Tungstène dans l'acier NBS et BCS A-142

25. Vanadium dans le fer, l'acier et les alliages non ferreux NBS A-143

26. Zinc dans des échantillons synthétiques au nickel, au molybdène et au tungstène A-144

ANNEXE B B-145

Tableau 1. Acides et alcalis communs - données utiles B-147

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DE L'ALUMINIUM DANS LE FER, L'ACIER, LE FERRO-VANADIUM ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE ET DE NICKEL APRÈS SÉPARATION AVEC CATHODE EN MERCURE ET EXTRACTION DU COMPLEXE D'ACÉTYLACÉTONE D'ALUMINIUM

PRINCIPE

Les éléments matriciels sont séparés de l'aluminium par électrolyse avec cathode en mercure en milieu d'acide perchlorique ou sulfurique à 2 ou 3%. L'aluminium est ensuite séparé du phosphate et des autres éléments par extraction au chloroforme de son complexe d'acétylacétone en milieu légèrement acidique (pH 6,5) d'acétate d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène. La teneur en aluminium est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique, à 309,3 nm, dans une flamme fortement réductrice d'acétylène et d'oxyde nitreux en milieu d'acide perchlorique à 5% contenant 1000 µg/mL de sodium comme chlorure (1).

INTERFÉRENCES

De grandes quantités de fer, de chrome, de nickel, de titane, de vanadium et de cobalt nuisent au dosage de l'aluminium dans une flamme d'acétylène et d'oxyde nitreux (2-4). Dans cette méthode, le fer, le chrome, le nickel, le cobalt et divers autres éléments, dont le cuivre, le zinc, le molybdène, l'étain, le bismuth, le plomb et une certaine quantité de manganèse, sont séparés de l'aluminium par électrolyse avec cathode en mercure en milieu d'acide perchlorique ou sulfurique dilué. L'aluminium est par la suite séparé du titane, du vanadium et du phosphate, ainsi que de tout nickel, cobalt, molybdène et manganèse résiduaire, par extraction au chloroforme de son complexe d'acétylacétone en milieu légèrement acidique d'acétate d'ammonium et d'acétylacétone à 0,1 M contenant du peroxyde d'hydrogène comme agent complexant pour le titane, le vanadium, le molybdène et le tungstène. Le fer et le cuivre résiduaire sont entièrement coextraits sous forme de complexes d'acétylacétone, mais jusqu'à 10 mg de fer et 5 mg de cuivre au moins peuvent être présents au cours de l'extraction sans nuire à l'extraction, jusqu'à 2 mg, d'aluminium ou au dosage subséquent par absorption atomique de l'aluminium dans les conditions recommandées (1). Le chrome résiduaire, qui est réduit en chrome-III à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu acidique, est légèrement coextrait (5). Toutefois, jusqu'à au moins 10 mg de chrome-III peuvent être présents au cours de l'extraction sans fausser les résultats (1).

Jusqu'à au moins 10 mg respectivement de cobalt, de nickel et de phosphore-V, sous forme d'orthophosphate, et jusqu'à au moins 20 mg respectivement de molybdène-VI, de tungstène-VI, de manganèse-II et de titane-IV peuvent être présents au cours de l'extraction sans nuire à l'extraction de l'aluminium (1). De même, jusqu'à au moins 5 mg respectivement de cérium-IV, de plomb, de niobium et de tantale n'ont aucun effet nuisible (5). Jusqu'à au moins 150 mg de vanadium-V peuvent être présents au cours de l'extraction de l'aluminium si on ajoute suffisamment de peroxyde d'hydrogène pour le complexer et éviter sa coextraction (1).

On évite une interférence possible de l'acide perchlorique au cours du dosage, par absorption atomique, de l'aluminium en maintenant les solutions échantillon et d'étalonnage à environ la même concentration, soit 5% en volume. On supprime l'ionisation de l'aluminium en ajoutant environ 1000 µg/mL de sodium, comme chlorure, aux solutions échantillon et d'étalonnage (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable au fer, à l'acier et aux alliages à base de cuivre et de

nickel contenant de 0,0005 à 2% environ d'aluminium, ainsi qu'au ferro-vanadium contenant de 0,001 à 2% environ d'aluminium.

MATÉRIEL

CATHODE EN MERCURE.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE D'ALUMINIUM, 1000 µg/mL. Mettre 1 g d'aluminium métal de grande pureté et environ 5 mg de fer métal de grande pureté (note 1) dans un bécher de 400 mL, puis ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer le mélange doucement jusqu'à dissolution de l'aluminium et du fer, puis refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, la verser dans un flacon volumétrique de 1 L et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Conserver la solution ainsi obtenue dans une bouteille en plastique. Préparer une solution de 100 µg/mL en diluant 20 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée, selon les besoins.

SOLUTION D'ACÉTYLACÉTONE, 20% V/V. Verser 20 mL de pentanedione-2,4 dans un flacon volumétrique de 100 mL contenant 30 mL d'alcool éthylique et diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'eau. Cette solution est stable pendant au moins une semaine.

SOLUTION DE SODIUM, 10 000 µg/mL. Dissoudre 12,7 g de chlorure de sodium dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 500 mL. Conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM, 50% m/V.

ACIDE SULFURIQUE, 1 et 50% V/V.

ACIDE PERCHLORIQUE, 50% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Ajouter 10 mL respectivement d'acide perchlorique à 50% et de solution de sodium à 10 000 µg/mL dans neuf flacons volumétriques de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les huit premiers flacons 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 et 25 mL, respectivement, de la solution titrée d'aluminium, diluée à 100 µg/mL. Le contenu du dernier flacon constitue la solution d'étalonnage zéro. Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 2).

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

A - Fer, acier et alliages nickel-chrome

Mettre de 0,1 à 1 g d'échantillon (note 3) ne contenant pas plus de 2 mg d'aluminium dans un bécher de 400 mL, puis couvrir le bécher et ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer le mélange jusqu'à dissolution de l'échantillon, puis ajouter 20 mL d'acide perchlorique concentré (note 4) et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de vapeurs d'acide perchlorique. Enlever le couvercle et évaporer avec soin jusqu'à 5 ou 7 mL.

Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, ajouter 50 mL d'eau et chauffer la solution doucement afin de dissoudre les sels. Ajouter environ le quart d'un comprimé de pâte filtrante Whatman, faire macérer en agitant avec une baguette, puis, à l'aide d'un papier Whatman n° 40, filtrer la solution dans un bécher de 400 mL et transférer les résidus quantitativement au papier filtre. Laver le papier et les résidus trois fois avec de l'eau, puis trois fois encore avec de l'acide sulfurique à 1% afin d'assurer l'élimination complète de l'acide perchlorique. Évaporer le filtrat jusqu'à environ 75 mL (note 5).

Déposer le papier contenant les résidus dans un creuset en platine de 30 mL, faire brûler le papier à faible température et mettre le feu aux résidus entre 600 et 700°C. Refroidir le creuset et ajouter 1 mL respectivement d'acide sulfurique à 50% et d'acides nitrique (note 6) et fluorhydrique concentrés. Chauffer le mélange doucement afin de dissoudre les résidus, puis évaporer la solution jusqu'à siccité. Faire

fondre les résidus résultants avec 2 g de sulfate d'hydrogène de sodium fondu (note 7), puis refroidir le creuset et le mettre dans un bécher de 250 mL contenant environ 50 mL d'eau. Couvrir le bécher et faire chauffer la solution doucement afin de dissoudre la matière fondue. Retirer le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau (note 8), puis ajouter la solution au filtrat initial.

Verser la solution résultante dans une cellule à cathode en mercure, la diluer jusqu'à environ 200 mL avec de l'eau et l'électrolyser pendant 75 minutes à environ 10 A. À l'aide d'un papier Whatman n° 541, filtrer l'électrolyte dans le bécher de 400 mL qui a auparavant contenu la solution. Bien laver la cellule et le papier avec de l'eau, puis jeter le papier. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 3 mL d'acide sulfurique à 50% au filtrat et évaporer la solution jusqu'à ce qu'il ne reste qu'entre 1,5 et 2 mL d'acide sulfurique (note 9). Refroidir le bécher et ajouter 50 mL d'eau. Chauffer la solution doucement jusqu'à ce qu'elle devienne claire (note 10), puis la refroidir jusqu'à la température ambiante.

Dans l'ordre, ajouter 2 mL de peroxyde d'hydrogène à 30%, 5 mL de solution d'acétylacétone à 20% et 10 mL de solution d'acétate d'ammonium à 50% à la solution résultante, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 6,5 * 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL, ajouter 10 mL de chloroforme, couvrir l'entonnoir et agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un bécher de 100 mL. Extraire la phase aqueuse à deux autres reprises en agitant chaque fois pendant 1 minute avec 5 mL de chloroforme, puis laver en agitant pendant 30 secondes environ avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré aux extraits combinés, puis évaporer le mélange jusqu'à siccité au bain-marie. Ajouter 1 mL d'acide perchlorique à 50% et 2 mL d'acide nitrique concentré aux résidus laissés dans le bécher, couvrir le bécher et chauffer la solution jusqu'à l'apparition de fumées d'acide perchlorique (note 11). Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante et ajouter environ 3 mL d'eau. Transvider la solution à blanc dans un flacon volumétrique de 10 mL contenant 1 mL de solution de sodium à 10 000 µg/mL. Selon la teneur prévue en aluminium, transvider la solution échantillon dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (10 à 100 mL) et ajouter assez de solution de sodium à 10 000 µg/mL pour qu'il y en ait 1 mL par 10 mL de solution finale. S'il y a lieu, ajouter assez d'acide perchlorique à 50% pour qu'il y en ait 1 mL par 10 mL de solution en sus de 10 mL (note 12). Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance des solutions résultantes, à 309,3 nm, dans une flamme fortement réductrice d'acétylène et d'oxyde nitreux (note 13). Déterminer la teneur en aluminium, en milligrammes, des solutions en comparant les valeurs résultantes à celles obtenues conjointement pour les solutions d'étalonnage à concentration d'aluminium légèrement supérieure et inférieure. Corriger les résultats obtenus pour la solution échantillon en soustrayant ceux obtenus pour le blanc.

B - Ferro-vanadium

Décomposer de 0,1 à 0,5 g de l'échantillon contenant jusqu'à 2 mg d'aluminium comme il est indiqué en A ci-dessus, en utilisant 20 mL d'acide sulfurique à 50% au lieu de l'acide perchlorique concentré. Chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à 5 ou 7 mL. Refroidir la solution et ajouter 50 mL d'eau. Chauffer la solution afin de dissoudre les sels, puis procéder à la filtration de la solution (note 14), au traitement des résidus, à la séparation avec cathode en mercure (note 15) et au dosage subséquent de l'aluminium comme il est indiqué en A ci-dessus.

C - Alliages à base de cuivre et au nickel-cuivre

Mettre de 0,1 à 1 g de l'échantillon contenant jusqu'à 2 mg d'aluminium dans un bécher de 400 mL (note 17), puis couvrir le bécher et

ajouter 5 mL respectivement d'eau et d'acide nitrique concentré et 20 mL d'acide sulfurique à 50%. Chauffer le mélange jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à 5 ou 7 mL. Refroidir la solution et ajouter 50 mL d'eau. S'il y a lieu, chauffer la solution afin de dissoudre les sels, la transvider dans une cellule à cathode en mercure, la diluer jusqu'à 200 mL avec de l'eau et procéder à la séparation avec cathode en mercure (note 15), à l'extraction de l'aluminium et au dosage subséquent de l'aluminium comme il est indiqué en A ci-dessus.

NOTES

1. Le fer accélère la dissolution de l'aluminium métal.
2. Les solutions d'étalonnage doivent être fraîchement préparées chaque semaine.
3. Il n'est pas recommandé d'utiliser un échantillon de plus de 1 g parce qu'une trop grande quantité de fer peut rester dans la solution après séparation avec cathode en mercure. Le fer résiduaire est coextrait et, s'il y en a beaucoup, il peut provoquer une réaction explosive lorsque la solution finale est évaporée jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique. Trop de fer peut également causer une légère erreur positive dans les résultats.
4. Dans le cas du fer et de l'acier à faible teneur en chrome et à forte teneur en titane, en vanadium, en molybdène ou en tungstène, ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50% au lieu de l'acide perchlorique et procéder comme il est indiqué en B.
5. Si la teneur en aluminium soluble dans l'acide de l'échantillon est requise, procéder à la séparation avec cathode en mercure, à l'extraction et au dosage subséquent de l'aluminium comme il est indiqué.
6. L'acide nitrique est ajouté afin de dissoudre tout silicium élémentaire présent.
7. Un gramme d'un mélange composé de 75% en masse de carbonate de sodium et de 25% en masse d'acide borique fondu (c.-à-d. trioxyde de bore) peut également être utilisé pour la fusion des matières insolubles. Si ce mélange est utilisé, la matière fondue doit être dissoute dans de l'eau contenant 2 mL d'acide sulfurique à 50%.
8. Si la teneur en aluminium des matières insolubles dans l'acide est requise, elle peut être déterminée dans la solution résultante. Dans ce cas, omettre la séparation avec cathode en mercure, ajouter les volumes voulus des solutions de peroxyde d'hydrogène, d'acétylacétone et d'acétate d'ammonium, tels que recommandés dans la partie subséquente de la marche à suivre, et procéder au réglage du pH, à l'extraction et au dosage de l'aluminium comme il est indiqué. La quantité totale d'aluminium présente dans l'échantillon peut alors être déterminée en ajoutant celle trouvée dans les matières insolubles dans l'acide à celle trouvée dans le filtrat (note 5).

   Il est recommandé de déterminer séparément la teneur en aluminium insoluble dans l'acide si des quantités importantes de trioxyde de tungstène sont présentes dans les matières insolubles dans l'acide. Dans ce cas, ajouter 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% et les volumes recommandés des solutions d'acétylacétone et d'acétate d'ammonium à la solution obtenue après dissolution de la matière fondue, puis ajouter assez d'hydroxyde d'ammonium concentré pour dissoudre le trioxyde de tungstène. Acidifier la solution avec de l'acide sulfurique à 50%, régler le pH à 6,5 ± 0,1 et procéder à l'extraction et au dosage subséquent de l'aluminium.
9. Les solutions d'acide sulfurique et d'aluminium ne doivent pas être évaporées jusqu'à siccité, car il en résulte la formation d'un sulfate d'aluminium anhydreux qui est pratiquement insoluble dans l'eau ou l'acide dilué. Ceci donne lieu à de bas résultats dans la détermination de la teneur en aluminium (6).
10. Une certaine quantité de silice floculante (présente à l'origine sous forme de silice soluble dans le filtrat initial) peut être

présente à ce stade-ci, sans toutefois nuire au stade subséquent de l'extraction. Si l'extraction ne peut être complétée le même jour, laisser reposer la solution pendant la nuit.

11. Il faut éviter que la solution ne s'évapore à siccité. Si le dosage par absorption atomique ne peut être complété le même jour, laisser reposer la solution pendant la nuit. La solution finale d'aluminium est instable lorsqu'elle repose pendant une période prolongée.
12. Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autre acide perchlorique à 50% lorsque le volume final de la solution doit être de 10 mL parce qu'on en ajoute 1 mL aux résidus qui restent après élimination du chloroforme. Pour obtenir 25, 50 ou 100 mL de solution échantillon finale, ajouter 1,5, 4 ou 9 mL respectivement.
13. Il faut une flamme fortement réductrice et non lumineuse d'acétylène et d'oxyde nitreux pour obtenir la plus haute sensibilité possible pour l'aluminium. La hauteur à laquelle le faisceau lumineux de la lampe à cathode creuse traverse la flamme est également très importante (2,3). Par conséquent, une fois que tous les autres paramètres instrumentaux ont été établis, il faut régler le débit d'acétylène et d'oxyde nitreux de façon à obtenir un maximum de "plume rouge" (15 à 20 mm) sans produire de flamme lumineuse. Dans ces conditions, très peu de carbone se dépose dans la fente du brûleur. Ensuite, la hauteur du brûleur doit être réglée de façon à obtenir le maximum d'absorbance pendant qu'une solution contenant de l'aluminium est aspirée dans la flamme. Une dilatation de cinq à dix fois environ la valeur de l'échelle est recommandée pour le dosage de l'aluminium.
14. Il n'est pas nécessaire de laver le papier et les résidus avec de l'acide sulfurique à 1%, comme il est indiqué en A.
15. Il n'est pas nécessaire d'ajouter 3 mL d'acide sulfurique à 50% après séparation avec cathode en mercure.
16. Il faudra plus de 2 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% (comme il est recommandé en A) pour ce qui est des échantillons à haute teneur en vanadium. Il en faut environ 1 mL pour complexer 30 mg de vanadium. De même, il faut en ajouter 5 mL dans le cas d'un échantillon de ferro-vanadium de 0,5 g contenant environ 30% de vanadium. La solution devrait être jaune (et non verte) après réglage du pH.
17. Si l'échantillon contient du silicium, utiliser un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 1 ou 2 mL d'acide fluorhydrique concentré durant la décomposition.

EXACTITUDE

Voir tableau 1, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser l'aluminium dans les alliages à base d'étain, de zinc et de cobalt, de même que dans l'oxyde de nickel.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of aluminum in iron, steel and ferrous and non-ferrous alloys by atomic-absorption spectrophotometry after a mercury cathode separation and extraction of the aluminum acetylacetone complex"; Talanta 28:461-467; 1981.

2. Marks, J.Y. et Welcher, G.G. "Interelement interferences in atomic-absorption analyses with the nitrous oxide-acetylene flame"; Anal Chem 42:1033-1040; 1970.

3. Amos, M.D. et Thomas, P.E. "The determination of aluminum in aqueous solution by atomic-absorption spectroscopy"; Anal Chem Acta 32:139-147; 1965.

4. Konig, P., Schmitz, K.H. et Thiemann, E. "Determination of aluminum in low and high alloy steels, in ores and slags by atomic-

absorption spectrometry"; Z Anal Chem 244: 232-235; 1969.

5. Donaldson, E.M. "Determination of aluminum in molybdenum and tungsten metals, iron, steel and ferrous and non-ferrous alloys with pyrocatechol violet"; Talanta 18:905-915; 1971.

6. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry (Part II)"; New York; Interscience 4:377; 1966.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DE L'ALUMINIUM DANS LE FER, L'ACIER, LE FERRO-VANADIUM, LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE ET DE NICKEL ET LES MÉTAUX AU MOLYBDÈNE ET AU TUNGSTÈNE AVEC DU VIOLET DE PYROCATÉCHOL

PRINCIPE

Les éléments matriciels sont séparés de l'aluminium, s'il y a lieu, par électrolyse avec cathode en mercure dans un milieu d'acide sulfurique à 2 ou 2,5%. L'aluminium est ensuite séparé du phosphate et des autres éléments par extraction au chloroforme de son complexe d'acétylacétone en milieu légèrement acidique (pH 6,5) d'acétate d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène. L'aluminium est ré-extrait en acide chlorhydrique concentré, et le fer et les autres éléments résiduaires sont séparés de l'aluminium par extraction combinée au chloroforme-cupferron-pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium, en milieu d'acide chlorhydrique à 10%. La teneur en aluminium est ensuite déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 578 nm, du complexe rouge 1:2 aluminium violet de pyrocatéchol, formé en milieu d'acétate d'ammonium à pH de 6,10. À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $7{,}03 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1,2).

INTERFÉRENCES

De nombreux éléments, dont le fer-III, le fer-II, le cuivre-II, le chrome-III, le chrome-VI, le béryllium, le molybdène-VI et le tungstène-VI, nuisent à la détermination de la teneur en aluminium parce qu'ils forment également des complexes colorés avec le violet de pyrocatéchol (3-8). On peut éviter en une large mesure l'interférence due à d'importantes quantités de fer et à certaines quantités de cuivre, de zinc, de nickel et de chrome en séparant le gros de ces éléments de l'aluminium par électrolyse avec cathode en mercure. On peut également éliminer toute interférence due à la présence d'au moins 4 mg de phosphore-V, sous forme d'orthophosphate, et d'au moins 5 mg de cérium-IV, de manganèse-II, de nickel, de zinc, de thorium-IV, de titane-IV, de vanadium-V, de niobium-V et de tantale-V en séparant l'aluminium de ces éléments par extraction au chloroforme de son complexe d'acétylacétone, à pH de 6,5, en milieu d'acétylacétone, d'acétate d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène à 0,05 M. La présence du peroxyde d'hydrogène au stade de l'extraction élimine toute interférence que pourraient avoir jusqu'à environ 500 mg de molybdène et de tungstène (1). Il permet également de complexer et de prévenir la coextraction du vanadium (9), tout en gardant soluble le niobium, le tantale et le titane durant l'extraction. Le cérium-IV et le thorium-IV forment des oxydes hydreux durant le réglage du pH, mais les précipités surnagent au-dessus de la phase chloroformique et ne nuisent pas à l'extraction de l'aluminium. Le zirconium, en microgrammes, est nuisible parce qu'il provoque une émulsification dans la phase chloroformique (1).

Le béryllium et les petites quantités de fer-III et de cuivre-II qui restent dans l'électrolyte après séparation avec cathode en mercure sont entièrement extraits sous forme de complexes d'acétylacétone dans les conditions utilisées pour l'extraction de l'aluminium. Le molybdène-VI, le chrome-III, le cobalt-II et le plomb sont coextraits jusqu'à un certain point. On en élimine les effets nuisibles en les séparant de l'aluminium par extraction avec solution combinée de chloroforme, de cupferron et de pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium en milieu d'acide chlorhydrique à 10%. Dans ces conditions, le béryllium et le chrome ne forment pas de complexes de pyrrolidinedithiocarbamate ou de cupferron, et le cuivre n'est pas complètement séparé de l'aluminium. Pour éviter toute interférence du cuivre-II résiduaire, en microgrammes, on le ré-

duit à l'état cuivreux avec de l'acide ascorbique avant la formation du complexe aluminium-violet de pyrocatéchol. Le béryllium, en quantités à peu près égales à la quantité d'aluminium présent, ne fausse pas tellement les résultats. Plus de 2 mg environ de chrome-III peuvent nuire à l'extraction du complexe aluminium-acétylacétone en milieu d'acétylacétone à 0,05 M (1). Le chrome-III et le chrome-VI nuisent également durant la formation des complexes à cause de la lente formation d'un complexe de violet de pyrocatéchol à la température ambiante. Le chrome-VI est réduit en chrome-III au cours de la formation du complexe avec le violet de pyrocatéchol (8). Au début, la formation du complexe d'aluminium est inhibé dans des solutions contenant du chrome. Toutefois, l'absorbance de ces solutions augmente au repos. On peut obtenir des résultats assez précis en présence d'environ 20 µg de chrome dans la dernière partie aliquote prélevée aux fins d'analyse lorsque l'absorbance est mesurée de 15 à 30 minutes après le réglage du pH. S'il y a lieu, toutefois, le chrome coextrait peut être facilement éliminé de la solution finale en le volatilisant sous forme de chlorure de chromyle en milieu d'acide chlorhydrique et perchlorique (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux métaux au molybdène et au tungstène contenant de 0,001 à 0,2% environ d'aluminium, ainsi qu'au fer, à l'acier, au ferro-vanadium et aux alliages à base de cuivre et de nickel contenant jusqu'à 1% environ d'aluminium.

MATÉRIEL

CATHODE EN MERCURE.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE D'ALUMINIUM, 0,5 mg/mL. Dissoudre 0,5000 g d'aluminium métal de haute pureté en le chauffant dans 50 mL d'acide sulfurique à 50%. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, la diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique. Préparer une solution de 5 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution-mère dans 500 mL d'eau. Préparer fraîchement la solution diluée, selon les besoins.

SOLUTION DE VIOLET DE PYROCATÉCHOL, 0,08% m/V. Dissoudre 0,2000 g de pyrocatécholsulphonphtaléine dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 250 mL (note 1).

SOLUTION D'ACÉTYLACÉTONE, 10% V/V. Verser 5 mL de pentanédione-2,4 dans un flacon volumétrique contenant 10 mL d'alcool éthylique et diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'eau. Cette solution est stable pendant une semaine au moins.

SOLUTION TAMPON D'ACÉTATE D'AMMONIUM, 1,3 M. Dissoudre 100 g du réactif dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à environ 1 L puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 6,10 ± 0,03 avec de l'acide acétique concentré (note 2).

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE, 5% m/V. À préparer fraîchement tous les deux jours.

SOLUTION DE PYRROLIDINEDITHIOCARBAMATE D'AMMONIUM ET DE CUPFERRON, 1% et 3% m/V respectivement. À préparer fraîchement selon les besoins et filtrer avant usage.

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM, 50% m/V.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 10% V/V.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 0,2 mL d'acide sulfurique à 50% dans six béchers de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les cinq derniers béchers 1, 2, 4, 6 et 8 mL, respectivement, de la solution titrée d'aluminium diluée à 5 µg/mL et diluer chaque solution jusqu'à environ 20 mL avec de l'eau. Le contenu du premier bécher constitue le blanc.

Ajouter 2 mL de la solution d'acide ascorbique à 5%, 4 mL de la solution de violet de pyrocatéchol à 0,08% et 1 mL de la solution d'acétate d'ammonium à 50% dans chaque bécher, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de chaque solution à 6,10 ± 0,03 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré et de l'hydroxyde d'ammonium à 10%. Ajouter 5 mL de la solution tampon d'acétate d'ammonium à 1,3 M, puis transvider chaque solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Mesurer l'absorbance de chaque solution à 578 nm contre de l'eau comme solution de référence, en utilisant des cellules de 10 mm. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque solution de violet de pyrocatéchol et d'aluminium en soustrayant celle obtenue pour le blanc. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en aluminium par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

A - Fer, ferro-vanadium et acier

Mettre de 0,2 à 2 g de l'échantillon ne contenant pas plus de 2 mg d'aluminium dans un bécher de 250 mL (note 3) et ajouter 30 mL d'eau et 15 mL d'acide sulfurique à 50%. Couvrir le bécher et chauffer le mélange jusqu'à dissolution de l'échantillon (note 4). À l'aide d'un papier Whatman n° 40, filtrer la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL et laver le bécher, le papier et les résidus plusieurs fois avec de l'eau. Conserver le bécher.

Mettre le papier contenant les résidus dans un creuset en platine de 30 mL, faire brûler le papier à faible température et mettre le feu aux résidus à 600-700°C. Refroidir le creuset et ajouter 1 mL respectivement d'acide sulfurique à 50% et d'acides fluorhydrique et nitrique concentrés (note 5). Chauffer le mélange doucement afin de dissoudre les résidus, puis évaporer la solution jusqu'à siccité. Faire fondre les résidus avec 2 g de pyrosulfate de potassium, puis refroidir le creuset et le mettre dans le bécher initial. Ajouter environ 50 mL d'eau et 5 mL d'acide sulfurique à 50%, chauffer la solution doucement afin de dissoudre la matière fondue, puis retirer le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau (note 6). Ajouter la solution résultante (note 7) au filtrat initial et diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 8).

Verser une partie aliquote de 50 mL de la solution résultante dans une cellule à cathode en mercure, diluer avec environ 100 mL d'eau et électrolyser pendant 1 heure à environ 10 A. À l'aide de papier Whatman n° 541, filtrer l'électrolyte dans un bécher de 250 mL et bien laver la cellule et le papier avec de l'eau. Jeter le papier. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré au filtrat et évaporer la solution jusqu'à ce qu'il reste entre 1,5 et 2 mL d'acide sulfurique (note 9). Refroidir le bécher et ajouter 5 mL d'eau. Chauffer la solution doucement jusqu'à ce qu'elle devienne claire (note 10), puis la refroidir jusqu'à la température ambiante.

Dans l'ordre, ajouter 2 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% (note 11), 5 mL de la solution d'acétylacétone à 10% et 10 mL de la solution d'acétate d'ammonium à 50% à la solution résultante, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 6,5 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL, ajouter 10 mL de chloroforme, fermer l'entonnoir et agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un autre entonnoir à séparation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse à deux autres reprises en agitant pendant 1 minute chaque fois avec 5 mL de chloroforme, puis laver en agitant pendant environ 30 secondes avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré aux extraits combinés, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 3 minutes. Attendre que les couches se séparent, puis drainer et jeter la couche chloroformique.

Ajouter 45 mL d'eau et 3 mL de la solution de pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium à 1% et de cupferron à 3% à la solution résultante et bien mélanger. Laisser reposer la solution pendant environ 5 minutes, puis ajouter 10 mL de

chloroforme, fermer l'entonnoir et agiter pendant 1 minute. Drainer et jeter la phase chloroformique. Extraire la solution une autre fois de la même façon avec 2 mL de la solution de pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium et de cupferron et 5 mL de chloroforme (note 12), puis laver deux fois la phase aqueuse en agitant chaque fois pendant 1 minute avec 5 mL de chloroforme. Transvider la phase aqueuse dans un bécher de 250 mL et ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50%. Chauffer la solution doucement afin d'éliminer les restes de chloroforme, puis l'évaporer jusqu'à environ 25 mL. Ajouter 3 mL respectivement d'acides perchlorique et nitrique concentrés, couvrir le bécher et faire bouillir la solution afin de détruire les matières organiques, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à ce qu'il reste environ 1,5 mL d'acide sulfurique (notes 9 et 13). Refroidir la solution, laver les parois du bécher avec un peu d'eau et évaporer la solution en vapeurs de trioxyde de soufre. Ajouter 25 mL d'eau et chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

Transférer des parties aliquotes identiques de 4 à 20 mL des solutions échantillon et à blanc résultantes dans des béchers de 100 mL. Ajouter 2 mL de la solution d'acide ascorbique à 5%, 4 mL de la solution de violet de pyrocatéchol à 0,08% et 1 mL de la solution d'acétate d'ammonium à 50% à chaque solution, puis procéder au réglage du pH et à la mesure subséquente de l'absorbance du complexe aluminium-violet de pyrocatéchol, comme il est décrit ci-dessus. Corriger la valeur obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en aluminium de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

B - Alliages nickel-cuivre et à base de cuivre

a) À teneur aluminium supérieure à 0,10%

Mettre de 0,2 à 2 g de l'échantillon ne contenant pas plus de 2 mg d'aluminium dans un bécher de 250 mL (note 14) et ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50% et 5 mL d'abide nitrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer le mélange jusqu'à ce que cesse la production des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, laver les parois du bécher avec un peu d'eau et évaporer la solution encore une fois jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique. Ajouter 50 mL d'eau et, s'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, la transvider dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Verser une partie aliquote de 50 mL de la solution résultante dans une cellule à cathode en mercure, diluer jusqu'à 100 mL avec de l'eau, puis procéder à la séparation avec cathode en mercure, aux extractions au chloroforme avec acétylacétone et pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium et cupferron et au dosage subséquent de l'aluminium comme il est indiqué en A ci-dessus.

b) À teneur en aluminium de 0,10 % ou moins

Décomposer de 0,5 à 1 g de l'échantillon comme il est indiqué ci-dessus avec 7 mL d'acide sulfurique à 50% au lieu de 20 mL. Évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre à deux reprises, comme ci-dessus, puis ajouter 50 mL d'eau et, s'il y a lieu, chauffer à feu doux afin de dissoudre les sels. Verser la solution résultante dans une cellule à cathode en mercure, diluer jusqu'à 100 mL avec de l'eau et procéder à la séparation avec cathode en mercure et autres moyens, ainsi qu'au dosage subséquent de l'aluminium comme il est indiqué en A ci-dessuss.

C - Métaux au molybdène et au tungstène

Mettre 0,5 g de métal pulvérisé dans un creuset en platine de 30 mL et chauffer le creuset à 600-640°C pendant 1 heure (note 15). Refroidir l'oxyde ainsi obtenu, puis ajouter 3 g de carbonate de sodium et bien mélanger. Couvrir le

creuset et faire fondre le mélange en le chauffant pendant 15 minutes à la température maximum d'un chalumeau. Refroidir le creuset, puis le mettre avec son couvercle dans un bécher couvert de 250 mL contenant 25 mL d'eau et 5 mL d'acide sulfurique à 50%. Après dissolution de la matière fondue, retirer le creuset et son couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau et diluer la solution jusqu'à environ 50 mL avec de l'eau (note 10). Dans l'ordre, ajouter 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30%, 5 mL de la solution d'acétylacétone à 10% et 10 mL de la solution d'acétate d'ammonium à 50%, puis procéder au réglage du pH (note 16), aux extractions avec acétylacétone et pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium et cupferron et au dosage subséquent de l'aluminium comme il est indiqué en A ci-dessus (note 17).

NOTES

1. Étant donné que le violet de pyrocatéchol, sous forme de poudre, change ou se détériore au repos (1,2), le réactif doit être vérifié avant usage et satisfaire aux critères suivants dans les conditions recommandées pour la formation du complexe:

   a) La formation du complexe doit être instantanée à la température ambiante.

   b) L'absorbance du complexe devrait rester constante pendant au moins 2 heures et ne devrait pas diminuer de plus de 3% au niveau des 40 µg après 24 heures.

   c) La valeur d'absorbance obtenue pour 40 µg d'aluminium devrait être d'environ 1,05 à 578 nm, longueur d'onde requise pour obtenir une absorbance maximale.

   d) La loi de Beer doit être respectée jusqu'à raison de 40 µg d'aluminium, et la courbe d'étalonnage doit traverser l'origine. Une solution satisfaisante du réactif est stable pendant au moins un mois.

2. Environ 3 mL d'acide acétique glacial est requis pour le réglage du pH.

3. Dans le cas des échantillons d'aciers et d'alliages à haute teneur en chrome, comme l'acier inoxydable et les alliages nickel-chrome, décomposer l'échantillon comme il est indiqué dans la partie A de la méthode de dosage de l'aluminium par absorption atomique (p. 2), puis évaporer la solution jusqu'à environ 10 mL. Ajouter environ 50 mL d'eau et, s'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. À l'aide d'un papier Whatman n° 541, filtrer la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL, laver le papier et les résidus avec de l'eau et de l'acide sulfurique à 1% comme il est indiqué dans la méthode susmentionnée et traiter le papier et les résidus comme indiqué. Après dissolution du sulfate d'hydrogène de sodium fondu avec de l'eau (note 6), ajouter la solution résultante au filtrat initial, diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'eau et procéder à la séparation avec cathode en mercure en utilisant une partie aliquote de 50 mL de la solution, comme il est indiqué dans la partie subséquente de la marche à suivre. Ajouter 3 mL d'acide sulfurique à 50% et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré à la solution obtenue après séparation avec cathode en mercure, évaporer la solution jusqu'à 1,5 ou 2 mL et procéder de la façon indiquée.

4. Si l'échantillon contient plus qu'environ 0,5% de silicium, évaporer la solution en vapeurs de trioxyde de soufre afin de déshydrater la silice. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, ajouter environ 50 mL d'eau, chauffer la solution afin de dissoudre les sels, puis procéder comme il est indiqué.

5. L'acide nitrique est ajouté afin de dissoudre tout silicium élémentaire présent.

6. Si la teneur en aluminium des matières insolubles dans l'acide est requise, elle peut être déterminée séparément dans la solution résultante. Dans ce cas, ajouter les solutions de peroxyde d'hydrogène, d'acétylacétone et d'acétate d'ammonium selon les volumes recommandés dans la partie subséquente de la marche à suivre et procéder au réglage du pH, à l'extraction et au dosage subséquent de l'aluminium comme il est indiqué. La quantité totale d'aluminium présent dans l'échantillon peut ensuite être déterminée en ajoutant celle

trouvée dans les matières solubles dans l'acide à celle trouvée dans le filtrat.

7. Il peut être nécessaire de filtrer la solution dans le flacon contenant le filtrat initial afin d'éliminer tout trioxyde hydraté jaune de tungstène présent.
8. La solution échantillon peut être utilisée pour déterminer la teneur en vanadium par la méthode spectrophotométrique à l'aide de N-benzoïle-N-phénylhydroxylamine (p. 113) après évaporation à siccité d'une partie aliquote convenable des solutions échantillon et à blanc afin d'éliminer l'acide sulfurique. Ceci doit être suivi d'une dissolution des résidus dans 8 mL d'acide sulfurique à 12,5 M et 5 à 10 mL d'eau, de l'addition des volumes recommandés d'acide fluorhydrique à 25 M et des solutions de persulfate d'ammonium et de sulfate d'ammonium ferreux à 10% et de l'extraction du complexe de vanadium comme il est indiqué.
9. Les solutions d'acide sulfurique de l'aluminium ne doivent pas être évaporées à siccité, car ceci donne lieu à la formation d'un sulfate d'aluminium anhydreux qui est pratiquement insoluble dans l'eau ou l'acide dilué. Il en résulte de bas résultats pour l'aluminium (10).
10. De la silice floculante, originellement présente sous forme de silice soluble dans le filtrat échantillon initial, peut être présente à ce stade-ci, sans toutefois nuire aux étapes subséquentes. Si les extractions subséquentes ne peuvent être complétées le même jour, laisser reposer la solution durant la nuit.
11. Ajouter 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% s'il s'agit d'un échantillon de ferro-vanadium de 2 g. Il faut environ 1 mL pour complexer 30 mg de vanadium. La solution contenant le vanadium devrait être jaune, et non pas verte, après réglage du pH (9).
12. Cinq mL de solution de pyrrolidinedithio-carbamate d'ammonium à 1% et de cupferron à 3% suffisent pour éliminer jusqu'à 5 mg au moins de fer ou de cuivre. Si l'extrait est encore coloré à ce stade-ci, poursuivre l'extraction comme il est indiqué en utilisant des portions de 1 mL de la solution susmentionnée avec 5 mL de chloroforme jusqu'à l'obtention d'un extrait incolore.
13. Si la solution est jaune ou brune, répéter le traitement à l'acide nitrique et perchlorique, en ajoutant d'autre acide sulfurique au besoin, jusqu'à ce que la solution devienne incolore.
14. Si l'échantillon contient du silicium, utiliser un bécher en téflon de 250 mL et ajouter 1 ou 2 mL d'acide fluorhydrique concentré au stade de la décomposition.
15. Dans de telles conditions de température, la perte de molybdène par volatilisation en trioxyde ne dépasse pas environ 10 mg.
16. Pour ce qui est des solutions de tungstène, régler le pH à environ 8 afin de dissoudre les composés insolubles du tungstène, puis acidifier la solution avec 4 ou 5 gouttes d'acide sulfurique à 50% et régler de nouveau le pH à 6,5 ± 0,1.
17. Des parties aliquotes supérieures à 20 mL ne sont pas recommandées à cause de la forte teneur en aluminium (jusqu'à environ 18 µg) du blanc. Ceci résulte en grande partie du carbonate de sodium utilisé dans cette méthode parce que des blancs à teneur plus faible en aluminium (10 µg ou moins) sont obtenus dans les méthodes où il y a décomposition de l'acide.

EXACTITUDE

Voir tableaux 1 et 2, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser l'aluminium dans les alliages à base d'étain, de zinc et de cobalt, de même que dans l'oxyde de nickel.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of aluminum in molybdenum and tungsten metals, iron,

steel and ferrous and non-ferrous alloys with pyrocatechol violet", Talanta, n° 18, pp. 905-915, 1971.

2. Idem, ouvrage non publié.

3. Ryba, O., Cifka, J., Jezkova, D., Malat, M. et Suk, V., "Chemical indicators - IV: Complexes of pyrocatechol violet with tri- and quadrivalent metals", Chem Listy, n° 51, pp. 1462-1466, 1957 (Chem Abstr n°51, p. 16194c, 1957).

4. Suk, V. et Malat, M., "Pyrocatechol violet: Indicator for chelatometric titrations", Chemist-Analyst, n° 45, pp. 30-37, 1956.

5. Cifka, J., Ryba, O., Suk, V. et Malat, M., "Chemical indicators - III: Complexes formed by pyrocatechol violet with bivalent metals", Chem Listy, n° 50, pp. 888-898, 1956 (Chem Abstr, n° 50, p. 11160e, 1956).

6. Budesinsky, B., "Complexes of metallochromic substances - V: Optimum conditions for metal complex formation and their relation to the complex composition", Z Anal Chem, n° 207, pp. 247-256, 1965.

7. Babko, A.K. et Shtokalo, M.I., "Reagents for the colorimetric determination of tantalum", Ukr Khim Zh, n° 29, pp. 963-967, 1963.

8. Golubtsova, R.B. et Yaroshenko, A.D., "Spectrophotometric determination of microgram amounts of chromium in anodic powders", Zavod Lab, n° 36, pp. 147-148, 1970.

9. Donaldson, E.M., "Determination of aluminum in iron, steel and ferrous and non-ferrous alloys by atomic absorption spectrophotometry after a mercury cathode separation and extraction of the aluminum acetylacetone complex", Talanta, n° 28, pp. 461-467, 1981.

10. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J., "Treatise on analytical chemistry (Part II)", New York, Interscience, n° 4, p. 377, 1966.

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DE L'ANTIMOINE DANS LES MÉTAUX AU CUIVRE ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE ET DE PLOMB APRÈS SÉPARATION PAR COPRÉCIPITATION AVEC DU FER-LANTHANE

PRINCIPE

L'antimoine est séparé des éléments matriciels en coprécipitant l'antimoine-III avec des oxydes ferriques et lanthaniques hydreux en milieu ammoniacal, à pH d'environ 10. Le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, et la teneur en antimoine est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à 217,6 nm dans une flamme oxydante air-acétylène en milieu composé d'acide chlorhydrique à 15% et d'acide tartrique à 0,1% (1).

INTERFÉRENCES

De grandes quantités (p. ex. 50 mg) d'aluminium, de zirconium et d'étain nuisent à la coprécipitation de l'antimoine-III, au niveau des 2 mg, avec 50 mg de lanthane probablement parce qu'elles forment de préférence des composés similaires avec le lanthane ou des composés partiellement solubles avec l'antimoine. Jusqu'à environ 25 mg d'aluminium, de zirconium ou d'étain ou environ 10 mg respectivement d'aluminium et d'étain ne nuisent pas à la coprécipitation de 2 mg d'antimoine. Jusqu'à 50 mg d'aluminium ou d'étain ne nuisent pas à la coprécipitation de 500 µg d'antimoine. De plus grandes quantités peuvent être tolérées si on utilise plus de lanthane, mais ceci résulte en un précipité plus volumineux qui exige plus de temps à filtrer. En outre, lorsque le précipité contient 50 mg ou plus d'aluminium, la solution résultante passe très lentement à travers le papier-filtre. En l'absence d'aluminium, de zirconium, d'étain et d'autres oxydes hydreux, 50 mg de lanthane suffisent à coprécipiter jusqu'à 10 mg au moins d'antimoine (1).

En grandes quantités, le vanadium donne de bas résultats pour l'antimoine parce que le vanadium-V est réduit à l'état tétravalent durant la réduction de l'antimoine avec du métabisulfite de sodium. Il est probable que le vanadium-IV obtenu soit partiellement oxydé durant l'oxydation subséquente à l'air du fer-II et cause une co-oxydation de l'antimoine-III en antimoine-V. En grandes quantités, le chrome est également nuisible parce qu'il forme un composé insoluble, qui retient probablement une certaine quantité d'antimoine, durant la coprécipitation. En milligrammes, le vanadium et le chrome ne faussent pas tellement les résultats. Jusqu'à 50 mg au moins de manganèse ne nuisent pas à la coprécipitation (1).

Pour éviter une éventuelle interférence du fer, du lanthane et de l'acide chlorhydrique, on ajoute dans les solutions d'étalonnage les mêmes quantités qui sont présentes dans la solution échantillon. Au moins jusqu'à 500 µg/mL de cuivre, d'étain, d'aluminium, de nickel, de molybdène de manganèse ou de zinc, 1000 µg/mL de plomb, 1500 µg/mL de fer ou 200 µg/mL d'arsenic peuvent être présents dans la solution finale sans fausser les résultats obtenus pour l'antimoine. Plus d'environ 1000 µg/mL de plomb produisent des résultats légèrement élevés et peuvent provoquer la précipitation du chlorure de plomb dans la solution (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,01 à 2% environ d'antimoine.

MATÉRIEL

TUBES DE DISPERSION DES GAZ. Pour un meilleur barbotage d'air, ces tubes doivent être pliés à 90° de façon à ce que l'extrémité en verre fritté soit parallèle au fond d'un bécher de 400 mL. Pour des raisons de commodité, la partie du tube par où l'air entre peut être pliée à 90° dans le sens opposé.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE D'ANTIMOINE, 100 µg/mL. Dissoudre 0,2669 g de tartrate d'antimoine de potassium pur ($KSbO.C_4H_4O_6$), séché à 105°C pendant 1 heure, dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 1 L.

SOLUTION DE SULFATE DE FER-III, 10 mg de fer/mL. Dissoudre 25 g de monohydrate de sulfate ferrique dans environ 400 mL d'eau chaude contenant 20 mL d'acide sulfurique à 50%, puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORURE DE LANTHANE, 10 mg de lanthane/mL. Dissoudre 12,5 g d'hexahydrate de chlorure de lanthane dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 500 mL.

EAU RÉGALE. Mélanger 3 parties d'acide chlorhydrique concentré avec 1 partie d'acide nitrique concentré. Préparer fraîchement la solution juste avant usage.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, 5% m/V.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 10% V/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 25 et 50% V/V.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Verser 2 mL de la solution d'acide tartrique à 5%, 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL respectivement des solutions de sulfate de fer-III et de chlorure de lanthane dans huit flacons volumétriques de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les sept premiers flacons 1, 3, 5, 7,5, 10, 15 et 20 mL, respectivement, de la solution titrée d'antimoine à 100 µg/mL. Le contenu du dernier flacon constitue la solution d'étalonnage zéro. Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau.

MARCHES À SUIVRE

Mettre de 0,1 à 0,5 g de l'échantillon (notes 1 à 3) contenant entre 50 µg et environ 2 mg d'antimoine dans un bécher de 400 mL. Ajouter 25 mL d'eau régale fraîche (note 4), couvrir le bécher et chauffer le mélange à feu doux jusqu'à ce que l'échantillon soit entièrement ou en grande partie décomposé. Ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50%, chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer soigneusement la solution à siccité. Refroidir le bécher, puis ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique à 50%, couvrir le bécher et, s'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels, en particulier le sulfate de plomb. Refroidir la solution ainsi obtenue jusqu'à la température ambiante, ajouter 3 g de métabisulfite de sodium, bien mélanger la solution et laisser reposer pendant environ 5 minutes. Faire bouillir la solution couverte pendant environ 10 minutes afin d'éliminer l'excédent de bioxyde de soufre, puis ajouter 25 mL d'eau. Placer un tube de dispersion des gaz dans le bécher et faire passer de l'air dans la solution à une vitesse assez rapide pendant environ 10 minutes afin de réoxyder le fer-III qui pourrait être présent. Enlever le tube après l'avoir bien lavé avec de l'eau.

Ajouter 5 mL respectivement des solutions de sulfate de fer-III et de chlorure de sodium à la solution résultante, puis ajouter assez d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter le fer en oxyde hydreux. En ajouter 75 mL en excès et chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition afin de coaguler le précipité. Attendre qu'il se dépose, puis, à l'aide d'un papier Whatman n° 40, filtrer la solution pendant qu'elle est chaude. Laver deux fois le bécher et trois fois le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 10%. Jeter le filtrat et les eaux de lavage et placer un flacon volumétrique de 100 mL contenant 2 mL de solution d'acide tartrique à 5% sous l'entonnoir. Laver les parois du bécher avec 45 mL d'acide chlorhydrique à 25% et verser la solution résultante dans l'entonnoir contenant le papier et le précipité. Laver deux fois le bécher avec environ 5 mL d'eau et verser les eaux de lavage dans l'entonnoir. Laver trois fois le papier avec environ 5 mL d'acide chlorhydrique à 25% tiré d'un flacon-laveur en plas-

tique, puis laver deux fois encore avec de l'eau. Jeter le papier et diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 5).

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 217,6 nm dans une flamme oxydante air-acétylène (note 6). Déterminer la teneur en antimoine de la solution en comparant la valeur résultante à celles obtenues concurremment pour les solutions d'étalonnage dont la concentration en antimoine est légèrement inférieure et supérieure.

NOTES

1. De bas résultats, dus à la coprécipitation incomplète de l'antimoine, seront obtenus au niveau des 2 mg s'il y a plus d'environ 25 mg d'aluminium ou d'étain ou plus d'environ 10 mg de chacun. Jusqu'à 50 mg d'aluminium ou d'étain ne nuiront pas à la coprécipitation de 500 µg d'antimoine. Les échantillons contenant plus d'environ 100 mg de plomb ne sont pas recommandés parce que le chlorure de plomb obtenu après dissolution du précipité d'oxyde hydreux n'est pas entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique à 15%.
2. Si la teneur prévue en antimoine est faible, jusqu'à 1 g au moins d'échantillon peut être utilisé dans le cas des métaux au cuivre de grande pureté et des alliages à base de cuivre à faible teneur en aluminium et en étain (note 1).
3. Si l'échantillon contient une quantité assez considérable de silicium, utiliser un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 2 ou 3 mL d'acide fluorhydrique concentré après avoir enlevé le couvercle. Évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre, puis la refroidir jusqu'à la température ambiante, ajouter environ 15 mL d'eau et chauffer la solution afin de dissoudre les sels. Transvider la solution dans un bécher en verre, l'évaporer à siccité et procéder comme il est indiqué. De bas résultats seront obtenus si l'excédent d'acide sulfurique n'est pas éliminé par évaporation.
4. L'utilisation d'eau régale au cours de la décomposition de l'échantillon assure que tout l'antimoine sera présent sous forme d'antimoine-V. Ceci est important afin d'éviter de bas résultats si l'antimoine est séparé par extraction de xanthate et dosé par spectrophotométrie selon la méthode à l'iodure décrite à la page 17.
5. Il est probable que la teneur en bismuth puisse être déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique (p. 28) dans la solution résultante si les solutions d'étalonnage utilisées aux fins de comparaison contiennent les mêmes concentrations de fer, de lanthane et d'acide chlorhydrique.
6. Une dilatation d'environ deux à cinq fois la valeur de l'échelle est recommandée pour le dosage d'environ 3 µg/mL ou moins d'antimoine.

EXACTITUDE

Voir tableau 3, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser l'antimoine dans les alliages et métaux à base de nickel, de zinc et de molybdène.

RÉFÉRENCE

1. Donaldson, E.M., "Determination of antimony in concentrates, ores and non-ferrous materials by atomic-absorption spectrophotometry after iron-lanthanum collection, or by the iodide method after further xanthate extraction", Talanta, n° 26, pp. 999-1010, 1979.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DE L'ANTIMOINE DANS LES MÉTAUX AU CUIVRE ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE ET DE PLOMB SELON LA MÉTHODE À L'IODURE APRÈS SÉPARATION PAR COPRÉCIPITATION AVEC DU FER-LANTHANE ET EXTRACTION DU XANTHATE

PRINCIPE

L'antimoine est séparé des éléments matriciels en coprécipitant l'antimoine-III avec des oxydes ferriques et lanthaniques hydreux en milieu ammoniacal, à pH d'environ 10. Le précipité est dissous dans une solution d'acide tartrique et chlorhydrique à 5 M contenant de la thio-urée comme agent complexant du cuivre et du chlorure stanneux comme agent réducteur du fer-III. L'étain est complexé avec de l'acide fluorhydrique et l'antimoine est séparé du fer, du lanthane et des autres éléments par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle. La teneur en antimoine est déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 331 ou 425 nm de l'ion d'iodoantimonite jaune formé en milieu d'acide sulfurique à 1,4 M et d'iodure de potassium à 0,42 M dans des conditions réductrices (acide ascorbique). À ces longueurs d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $3{,}11 \times 10^3$ et de $4{,}53 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$, respectivement (1).

INTERFÉRENCES

La détermination de la teneur en antimoine, en tant qu'iodure, est rendue difficile par la présence de nickel, qui forme une solution colorée; de bismuth, de platine, de palladium et d'étain, qui forment des composés colorés solubles avec l'iodure; de plomb, de thallium, d'argent et de cuivre, qui forment des iodures insolubles; de fer-III, qui oxyde l'iodure et libère de l'iode; et de molybdène, de vanadium et de tungstène (2-4). Bien que le platine, le palladium, le thallium, le molybdène, le vanadium et le tungstène ne soient habituellement pas présents dans les alliages à base de cuivre et de plomb, il doivent être séparés de l'antimoin. conformément aux méthodes décrites. Pour éviter toute interférence du bismuth et du plomb, ainsi que du fer-III après réduction en fer-II avec du chlorure stanneux, il faut séparer l'antimoine-III par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle en milieu d'acide chlorhydrique à 5 M. La coextraction de l'étain comme xanthate est évitée en le complexant avec de l'acide fluorhydrique. On évite toute interférence des petites quantités de bismuth coextrait en lavant l'extrait avec une solution d'acide chlorhydrique ayant la même concentration d'acide que le milieu utilisé pour l'extraction. Jusqu'à environ 10 mg de bismuth peuvent être présents dans l'échantillon sans trop fausser les résultats lorsque l'absorbance est mesurée à 331 nm (1).

Le sélénium-IV, le tellure-IV et l'arsenic-III sont entièrement extraits dans le chloroforme à mesure que le xanthate se complexe à partir d'acide chlorhydrique à 5 M. Le cuivre-II est partiellement extrait (5). Toutefois, le sélénium et le tellure ne causent aucune interférence parce qu'ils sont réduits à l'état élémentaire avec du chlorure stanneux avant l'extraction du xanthate d'antimoine-III. On évite toute interférence des grandes quantités de nickel et de cuivre en séparant l'antimoine de ces éléments et de divers autres éléments (p. ex. le zinc, l'argent et le cadmium) avant l'extraction du xanthate, par coprécipitation à deux reprises de l'antimoine-III avec des oxydes ferriques et lanthaniques hydreux en milieu fortement ammoniacal, à pH d'environ 10. La coextraction du cuivre qui est retenu dans le précipité mixte d'oxyde hydreux après une double coprécipitation est en grande partie évitée ou inhibée en le complexant avec de la thio-urée avant l'extraction du xanthate d'antimoine-III. Jusqu'à 10 mg au moins d'arsenic, qui est retenu dans le précipité d'oxyde

hydreux et qui est par la suite coextrait comme xanthate ne nuisent pas à l'extraction d'une quantité allant jusqu'à 2 mg d'antimoine ni au dosage ultime de petites quantités à 331 ou 425 nm (1). Il y a également interférence lorsqu'on a plus que les quantités recommandées de tous les éléments (c.-à-d. aluminium, zirconium, étain, vanadium et chrome) qui nuisent à la coprécipitation de l'antimoine-III avec des oxydes ferriques et lanthaniques hydreux, comme il est décrit dans la méthode d'absorption atomique pour l'antimoine (p. 14).

De bas résultats seront obtenus pour l'antimoine si l'échantillon est décomposé avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique ou perchlorique. Ceci vient de ce qu'il se forme dans ces conditions une espèce non réactive d'antimoine, qui est probablement dans un état d'oxydation mixte. Bien que ce composé soit entièrement coprécipité avec le fer et le lanthane, il n'est pas réduit avec l'étain-II lorsque le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique à 5 M contenant du chlorure stanneux, de sorte qu'il n'est pas extrait en tant que xanthate. Cette erreur est évitée en oxydant l'antimoine entièrement en antimoine-V avec de l'eau régale durant la décomposition de l'échantillon. De bas résultats seront également obtenus si l'extrait de xanthate est traité avec les acides susmentionnés et que la solution est évaporée jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre avant la formation du complexe ou si la solution est évaporée à siccité dans un bécher en Téflon et que les sels sont dissous dans une solution diluée d'hydroxyde de potassium. Dans le premier cas, ceci est dû à la formation partielle de composés basiques d'antimoine-V qui sont insolubles dans de l'acide sulfurique dilué et, dans le second à la formation du composé non réactif d'antimoine qui est insoluble dans une solution diluée d'hydroxyde de potassium et contamine le bécher en Téflon. Ces erreurs sont évitées en traitant la solution de l'extrait avec de l'eau régale. Ceci convertit tout l'antimoine en antimoine-V qui est soluble dans une solution diluée d'hydroxyde de potassium (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0001 à 2% environ d'antimoine.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE D'ANTIMOINE, 0,1 mg/mL. Préparer la solution comme il est décrit dans la méthode d'absorption atomique à suivre pour l'antimoine (p. 14). Préparer des solutions de 5 et de 50 µg/mL en diluant 5 et 50 mL respectivement de la solution-mère jusqu'à 100 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement les solutions diluées selon les besoins.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM ET D'ACIDE ASCORBIQUE, 35% et 2,5% m/V, respectivement. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION À 5 M D'ACIDE CHLORHYDRIQUE, DE DIHYDRATE DE CHLORURE STANNEUX, D'ACIDE TARTRIQUE ET DE THIO-URÉE, 43% V/V, 0,5% m/V, 2% m/V et 0,5% m/V, respectivement. À préparer en quantité suffisante juste avant usage.

SOLUTION À 5 M D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET D'ACIDE TARTRIQUE. Dissoudre 4 g d'acide tartrique dans de l'eau, ajouter 430 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution jusqu'à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE XANTHATE D'ÉTHYLE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE THIO-URÉE, 5% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

EAU RÉGALE. Mélanger 3 parties d'acide chlorhydrique concentré avec 1 partie d'acide nitrique concentré. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE POTASSIUM, 10% m/V. À conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, 5% m/V.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 10% V/V.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 25% V/V.

ACIDE NITRIQUE, 50% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser 4 mL d'acide sulfurique à 50% et 1 mL de la solution d'acide tartrique à 5% dans quinze flacons volumétriques de 25 mL, puis ajouter à la burette dans les cinq premiers flacons 1, 2, 3, 4 et 5 mL respectivement de la solution titrée d'antimoine, diluée à 0,5 µg/mL. Dans les neuf flacons suivants, ajouter 1, 1,5, 2, 3, 4, 6, 8, 10 et 12 mL, respectivement, de la solution titrée d'antimoine, diluée à 50 µg/mL. Le contenu du dernier flacon constitue le blanc. S'il y a lieu, diluer chaque solution jusqu'à environ 15 mL avec de l'eau et faire refroidir jusqu'à la température ambiante dans un bain réfrigérant. Ajouter 5 mL d'une solution fraîchement préparée d'iodure de potassium à 35% et d'acide ascorbique à 2,5% dans chaque flacon et diluer les solutions jusqu'au plein volume avec de l'eau. Laisser reposer les solutions pendant 30 minutes environ afin de compléter la formation des complexes, puis mesurer l'absorbance du blanc et celle de chacune des cinq solutions de la première série de flacons à 331 nm par rapport à de l'eau comme solution de référence, en utilisant des cellules de 40 mm. Mesurer de la même façon l'absorbance du blanc, de la solution ayant la plus haute teneur en antimoine de la première série et de chacune des quatre solutions ayant la plus faible teneur en antimoine de la seconde série, à 425 nm, en utilisant des cellules de 10 mm. Corriger la valeur obtenue pour chaque solution antimoine-iodure en soustrayant la valeur correspondante de la solution à blanc. Pour chaque série de mesures, tracer une courbe indiquant la teneur en antimoine, en microgrammes, par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc, auquel sont éventuellement ajoutés 50 mg respectivement de lanthane et de fer-III, est utilisé de pair avec les échantillons.

Après décomposition des échantillons et coprécipitation de l'antimoine avec des oxydes ferriques et lanthaniques hydreux (note 1), comme il est indiqué dans la méthode de dosage par absorption atomique de l'antimoine (p. 15), filtrer la solution chaude à l'aide d'un entonnoir à tige courte et de papier Whatman n° 40. À moins qu'il y ait plus d'environ 75 mg de cuivre ou de nickel, laver deux fois le bécher et trois fois le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 10% (note 2). Jeter le filtrat et les eaux de lavage.

S'il y a plus d'environ 75 mg de cuivre ou de nickel, laver une fois le bécher et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 10%. Placer le bécher initial sous l'entonnoir et ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique à 25% dans l'entonnoir afin de dissoudre le précipité. Laver trois fois le papier avec de l'acide chlorhydrique à 25% tiré d'un flacon-laveur en plastique, puis laver les parois du bécher avec la même solution d'acide. Précipiter de nouveau le fer et le lanthane et filtrer et laver le précipité comme il est indiqué ci-dessus (note 2). Jeter le filtrat.

Mettre l'entonnoir contenant le précipité dans un entonnoir à séparation de 250 mL, marqué à 100 mL, et laver les parois du bécher, dans lequel a eu lieu la précipitation, avec 25 mL de solution fraîchement préparée d'acide chlorhydrique, de chlorure stanneux, d'acide tartrique et de thio-urée à 5 M (note 3). Verser la solution ainsi obtenue dans l'entonnoir contenant le précipité et laver trois fois le bécher avec la même solution d'acide à 5 M tirée d'un flacon-laveur en plastique. Laver trois fois le papier avec la même solution d'acide, puis le jeter. Diluer la solution jusqu'à 100 mL avec la même solution d'acide à 5 M (note 4), puis ajouter 2 mL d'acide fluorhydrique concentré et bien mélanger la solution (note 5).

Ajouter 10 mL de chloroforme à la solution résultante, puis ajouter 1 mL de solution

fraîchement préparée de xanthate d'éthyle de potassium à 20% (note 6). Fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un entonnoir à séparation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse à deux autres reprises de la même façon avec des portions de 10 et 5 mL de chloroforme et de 1 et 0,5 mL de solution de xanthate, respectivement, puis laver la phase aqueuse en agitant pendant environ 30 secondes avec 3 mL de chloroforme. Ajouter 30 mL de solution à 5 M d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique et 1 mL de solution de thio-urée à 5% (note 3) aux extraits combinés, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Après séparation des couches, drainer la phase chloroformique dans un bécher en Téflon de 100 mL (note 7). Ajouter 5 mL de chloroforme et 0,5 mL de solution de xanthate à la phase aqueuse et agiter l'entonnoir pendant 1 minute. Attendre que les couches se séparent et drainer la phase chloroformique dans le bécher contenant l'extrait initial, puis laver la phase aqueuse en agitant pendant environ 30 secondes avec 5 mL de chloroforme.

Ajouter 8 mL d'acide nitrique à 50% à l'extrait résultant et chauffer le mélange au bain-marie afin d'éliminer le chloroforme. Ajouter 1 mL d'acide perchlorique concentré et 0,5 mL d'acide sulfurique à 50%, puis couvrir le bécher et chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production des oxydes d'azote. Enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, puis ajouter 5 gouttes d'eau régale fraîchement préparée et bien mélanger la solution. Laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à ce que le diamètre de la goutte restant au fond du bécher soit de 3 ou 4 mm. Refroidir le bécher dans un bain réfrigérant, puis laver les parois avec 5 mL de solution d'hydroxyde de potassium à 10% ajouté à l'aide d'une pipette et chauffer la solution à feu doux pendant environ 5 minutes. Refroidir légèrement la solution, puis ajouter 1 mL de solution d'acide tartrique à 5% et 4,5 mL (note 8) d'acide sulfurique à 50%. Chauffer de nouveau la solution à feu doux pendant environ 5 minutes, puis ajouter environ 5 mL d'eau et refroidir la solution dans un bain réfrigérant jusqu'à la température ambiante (note 9).

Si l'échantillon contient 600 µg ou moins d'antimoine, mettre les solutions échantillon et à blanc dans des flacons volumétriques de 25 mL contenant 5 mL de solution d'iodure de potassium à 35% et d'acide ascorbique à 2,5% (note 10). Diluer les solutions jusqu'au plein volume avec de l'eau et, après 30 minutes, procéder à la mesure subséquente de l'absorbance comme il est indiqué ci-dessus (note 11), en utilisant des cellules de 10 ou 40 mm et des longueurs d'onde de 425 ou 331 nm selon le cas. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour la solution à blanc et déterminer la teneur en antimoine de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 600 µg d'antimoine, mettre les solutions échantillon et à blanc dans des flacons volumétriques de dimensions appropriées, soit 25 ou 50 mL. Ajouter de la solution d'acide tartrique à 5% en quantité suffisante pour qu'il y en ait 1 mL par 10 mL de solution finale et diluer les solutions jusqu'au plein volume avec de l'eau. Mettre une partie aliquote de 10 mL de chaque solution dans un flacon volumétrique de 25 mL et ajouter de l'acide sulfurique à 50% en quantité suffisante pour en avoir 4 mL. Refroidir les solutions ainsi obtenues jusqu'à la température ambiante, puis procéder à l'addition de la solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique et à la détermination subséquente de la teneur en antimoine de la partie aliquote comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant des cellules de 10 ou 40 mm, selon le cas, et une longueur d'onde de 425 nm.

NOTES

1. L'échantillon peut contenir jusqu'à au moins 350 mg de plomb. Cette méthode est également applicable aux alliages de molybdène. Il faut toutefois procéder à une double coprécipitation de l'antimoine afin de le séparer de la

majeure partie du molybdène. On peut éviter toute interférence du molybdène résiduaire, qui est partiellement coextrait en tant que complexe de xanthate mauve rougeâtre et qui donne lieu à des résultats élevés pour de petites quantités d'antimoine lorsque l'absorbance est mesurée à 331 nm, en mesurant l'absorbance du complexe d'iodure à 425 nm. En outre, le molybdène inhibe légèrement la formation des complexes lorsqu'il y a environ 100 µg ou plus d'antimoine; cet effet peut cependant être éliminé ou réduit en laissant reposer la solution pendant 24 heures avant de mesurer l'absorbance.

2. Si l'extraction subséquente du xanthate ne peut être terminée le même jour, laisser reposer le précipité durant la nuit.
3. La thio-urée peut être omise si l'on sait que l'échantillon contient peu ou pas de cuivre.
4. La solution devrait être incolore à ce stade-ci. Il y a suffisamment de chlorure stanneux pour réduire jusqu'à 240 mg environ de fer-III.
5. Afin de réduire autant que possible l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique, l'extraction subséquente du xanthate d'antimoine-III devrait avoir lieu immédiatement après l'addition de l'acide fluorhydrique. De même, l'entonnoir devrait être lavé immédiatement après achèvement de l'extraction.
6. La solution de xanthate devrait être ajoutée par pipette à l'aide d'une ampoule à succion ou d'un compte-gouttes gradué ou marqué, et l'extraction devrait se faire sous une hotte aspirante. L'exposition prolongée aux vapeurs de xanthate peut causer une réaction allergique.
7. Il ne faut pas se servir de béchers en verre parce que la solution d'hydroxyde de potassium qui est utilisée par après peut lixivier l'antimoine ou le plomb du verre. L'intérieur des béchers en Téflon peut devenir légèrement décoloré (brun, jaunâtre ou noir) à cause de l'utilisation subséquente d'eau régale pour oxyder l'antimoine en antimoine-V. Avant de réutiliser les béchers, il faut se débarasser de cette décoloration en chauffant de l'acide perchlorique jusqu'à l'obtention de vapeurs denses dans le bécher couverts.
8. Les 0,5 mL d'acide sulfurique à 50% qui sont ajoutés à la solution échantillon, comparativement aux solutions d'étalonnage, sont requis afin d'entrer en réaction avec l'hydroxyde de potassium.
9. Au repos, des sels peuvent se cristalliser dans la solution, mais ils se dissoudront dès que la solution sera diluée et bien mélangée.
10. La présence d'arsenic est indiquée par une coloration jaune foncé ou orange due à l'iode qui est libéré durant la réduction de l'arsenic-V en iodure de potassium. L'iode se trouve par après réduit par l'acide ascorbique lorsque la solution est mélangée.
11. Si la solution est légèrement opalescente, la filtrer à l'aide d'un papier sec Whatman n° 42 avant la mesure spectrophotométrique.

EXACTITUDE

Voir tableau 3, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser l'antimoine dans les métaux et alliages à base de nickel et de zinc.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of antimony in concentrates, ores and non-ferrous materials by atomic-absorption spectrophotometry after iron-lanthanum collection, or by the iodine method after further xanthate extraction", Talanta, n° 26, pp. 999-1010, 1979.

2. Elkind, A., Goyer, K.H. et Boltz, D.F., "Ultraviolet spectrophotometric determination of antimony as iodoantimonous acid", Anal Chem, n° 25, pp. 1744-1745, 1953.

3. McChesney, E.W., "Colorimetric micromethod for determination of antimony in biological materials with concomitant determination of bismuth", Ibid., n° 18, pp. 146-149, 1946.

4. Lisicki, N.M. et Boltz, D.F., "Ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth by iodide and thiourea methods", Ibid., n° 27, pp. 1722-1724, 1955.

5. Donaldson, E.M., "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media", Talanta, n° 23, pp. 411-416, 1976.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DE L'ARSENIC DANS LES MÉTAUX AU CUIVRE ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE PAR LA MÉTHODE AU BLEU DE MOLYBDÈNE APRÈS SÉPARATION PAR COPRÉCIPITATION AVEC DU FER ET EXTRACTION DU XANTHATE

PRINCIPE

L'arsenic est séparé des éléments matriciels en coprécipitant l'arsenic-V avec de l'oxyde ferrique hydreux en milieu ammoniacal. Le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique à environ 2 M, et l'arsenic est éventuellement réduit en arsenic-III avec du fer-II en milieu d'acide chlorhydrique à 11 M, puis séparé du fer et des autres éléments coprécipités par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle. L'arsenic contenu dans l'extrait est oxydé en arsenic-V avec du brome dans du tétrachlorure de carbone, puis ré-extrait en eau (1). La teneur en arsenic est ensuite déterminée par spectrophotométrie en mesurant la capacité d'absorption à 845 nm du complexe bleu réduit d'acide arsenomolybdique hétéropolaire, formé en milieu d'acide sulfurique à 0,23 M et de molybdate d'ammonium à 0,001 M en présence de sulfate d'hydrazine comme réducteur (2). À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $2,55 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

INTERFÉRENCES

De nombreux éléments forment des complexes de xanthate d'éthyle qui peuvent être extraits à l'aide de chloroforme en milieu dilué d'acide chlorhydrique, mais seuls le platine-IV, le palladium-II, l'or-III, le sélénium-IV et le tellure-IV, de même que le sélénium-VI et le tellure VI après réduction par ions de chlorure, sont extraits entièrement ou en grande partie en milieu d'acide chlorhydrique à 10 ou 12 M. Le fer-III, le cuivre-II et le molybdène-VI sont légèrement extraits de l'acide chlorhydrique concentré (12 M), et le germanium et l'antimoine-V sont partiellement extraits comme chlorocomplexes (3,4). Bien que le platine, le palladium, l'or et le molybdène ne soient pas habituellement présents dans les alliages à base de cuivre, ils viendraient à être séparés de l'arsenic au stade de la coprécipitation. Au moins jusqu'à 3 mg de fer-III et de cuivre-II respectivement, 400 µg de sélénium-IV et 500 µg de tellure-IV ne nuisent pas à la formation des complexes. Le sélénium et le tellure sont réduits à l'état élémentaire par le fer-II durant la réduction de l'arsenic (1).

Aucune interférence ne provient du germanium, du phosphore et du silicium, qui forment des complexes semblables réduits d'acide molybdique hétéropolaire dans les conditions créées pour la formation du complexe d'arsenic (5). Le phosphore et le silicium ne sont pas extraits en tant que complexes de xanthate, et le germanium est neutralisé par volatilisation sous forme de tétrachlorure au cours de la décomposition de l'échantillon. L'étain-IV, l'antimoine-V, le bismuth et le plomb sont coprécipités avec l'arsenic et le fer en milieu ammoniacal. Une grande quantité de plomb et jusqu'à 50 mg de bismuth et d'antimoine ne causent aucune interférence. Toutefois, l'étain présent en tant qu'acide métastannique insoluble avant la séparation de l'arsenic par coprécipitation avec de l'oxyde ferrique hydreux donne lieu à de bas résultats pour ce qui est de l'arsenic à cause de la formation d'un composé étain-arsenic insoluble. Cette interférence est éliminée durant la décomposition de l'échantillon en dissolvant de l'acide métastannique avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis en évaporant la solution en vapeurs de trioxyde de soufre (1).

Les grandes quantités de sels de sulfate qui sont retenus dans le précipité d'oxyde hydreux après une seule coprécipitation peuvent s'avérer nuisibles s'ils ne sont pas complètement dissous

dans le milieu d'acide chlorhydrique à 11 M utilisé pour l'extraction du xanthate d'arsenic (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0001 à 1% environ d'arsenic; elle peut aussi être utilisée avec un degré raisonnable de précision pour des matières ayant une concentration d'arsenic plus forte.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE D'ARSENIC, 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,1320 g de trioxyde d'arsenic pur (As_2O_3) dans 10 mL de solution chaude d'hydroxyde de sodium à 2%. Diluer la solution jusqu'à environ 50 mL avec de l'eau et ajouter 2 gouttes de solution indicatrice à la phénolphtaléine à 0,2%. Ajouter de l'acide sulfurique à 10%, au compte-gouttes, jusqu'à ce que la solution devienne incolore, puis la diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau et la transvider dans une bouteille en plastique. Préparer une solution de 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution-mère jusqu'à 100 mL avec de l'eau. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM, 1% m/V dans de l'acide sulfurique à 2,3 M. Ajouter 128 mL d'acide sulfurique concentré à environ 800 mL d'eau et refroidir la solution jusqu'à la température ambiante. Dissoudre 10 g de tétrahydrate de molybdate d'ammonium [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$] dans environ 50 mL d'eau chaude et refroidir la solution jusqu'à la température ambiante. Transvider les deux solutions dans un flacon volumétrique de 1 L et diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'eau. À conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION DE SULFATE D'HYDRAZINE, 0,5% m/V. À préparer fraîchement tous les 5 jours.

SOLUTION DE SULFATE DE FER-III, 20 mg de fer/mL. Dissoudre 25 g de monohydrate de sulfate ferrique dans environ 200 mL d'eau chaude contenant 10 mL d'acide sulfurique à 50%, puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE SULFATE DE FER-II, 5% m/V. Dissoudre 5 g du réactif dans 100 mL d'acide chlorhydrique concentré chaud et refroidir la solution jusqu'à la température ambiante. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE XANTHATE D'ÉTHYLE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION INDICATRICE À LA PHÉNOLPHTALÉINE, 0,2% m/V dans de l'alcool éthylique. À conserver dans une bouteille compte-gouttes.

SOLUTION DE BROME, 20% V/V dans du tétrachlorure de carbone.

EAU DE BROME.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 15% V/V.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 5% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser 15 mL d'eau de brome dans huit béchers de 150 mL (note 1), puis ajouter à la burette dans les sept derniers béchers 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5, 10 et 15 mL, respectivement, de la solution titrée d'arsenic diluée à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Chauffer chaque solution jusqu'à ce qu'elle soit exempte de brome et, s'il y a lieu, évaporer jusqu'à environ 20 mL. Verser les solutions dans des flacons volumétriques de 50 mL et les diluer jusqu'à environ 40 mL avec de l'eau. Ajouter 5 mL de la solution de molybdate d'ammonium à 1% et 1 mL de la solution de sulfate d'hydrazine à 0,5% dans chaque flacon, diluer les solutions jusqu'à environ 48 mL avec de l'eau, puis fermer les flacons et bien mélanger les solutions. Desserrer les bouchons et mettre les flacons dans un bain-marie bouillant pendant 30 minutes, puis retirer

les flacons, refroidir les solutions jusqu'à la température ambiante dans un bain réfrigérant et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 2). Mesurer l'absorbance du blanc et celle de chacune des trois solutions ayant la plus faible teneur en arsenic à 845 nm par rapport à de l'eau comme solution de référence, en utilisant des cellules de 40 mm. Mesurer de la même façon l'absorbance du blanc et de chacune des cinq solutions ayant la plus faible teneur en arsenic, en utilisant des cellules de 20 mm, puis mesurer l'absorbance du blanc et des six solutions ayant la plus forte teneur en arsenic en utilisant des cellules de 10 mm. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque solution arsenic-bleu de molybdène en soustrayant la valeur correspondante obtenue pour le blanc. Pour chaque série de mesures, tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en arsenic par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Mettre de 0,2 à 1 g de l'échantillon contenant jusqu'à environ 2 mg d'arsenic dans un bécher de 250 mL. Couvrir le bécher et ajouter 15 mL respectivement d'eau et d'acide nitrique concentré, 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 25 mL d'acide sulfurique à 50%. Chauffer le mélange jusqu'à ce que cesse la production des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer avec soin la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter environ 100 mL d'eau, 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 4 mL de la solution de sulfate de fer-III. Couvrir le bécher et chauffer la solution afin de dissoudre les sels solubles.

Ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter le fer en oxyde hydreux, puis en ajouter 5 mL en excès et faire bouillir la solution afin de coaguler le précipité. Le laisser se déposer puis, à l'aide de papier Whatman n° 40, filtrer la solution chaude et transférer le gros des matières insolubles et du sulfate de plomb au papier avec un jet d'hydroxyde d'ammonium à 5%. Laver deux fois le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5% et jeter le filtrat. Placer le bécher initial sous un entonnoir et dissoudre le précipité avec de l'acide chlorhydrique chaud à 15% tiré d'un flacon-laveur. Laver trois fois le papier avec la même solution d'acide chaud, puis le jeter. Laver les parois du bécher avec la solution d'acide chaud, puis reprécipiter le fer et filtrer le précipité comme il est indiqué ci-dessus. Laver deux fois le bécher et trois fois le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 15%, puis dissoudre le précipité encore une fois avec de l'acide chlorhydrique chaud à 15% et recueillir la solution résultante dans le bécher initial. Laver trois fois le papier avec la solution d'acide chaud (note 3), puis jeter le papier. Laver les parois du bécher avec la solution d'acide chaud et évaporer la solution jusqu'à environ 25 mL sur une plaque chauffante (note 4), puis l'évaporer jusqu'à environ 3 mL dans un bain-marie bouillant. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante et ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 3 mL d'eau. À l'aide d'un agitateur à bout en caoutchouc, détacher les sels qui adhèrent au fond du bécher, puis laver l'agitateur avec de l'acide chlorhydrique concentré tiré d'un flacon-laveur en plastique.

Laisser reposer la solution résultante à la température ambiante (note 5) jusqu'à dissolution des sels (note 6), puis ajouter 10 mL de la solution fraîchement préparée de sulfate de fer-II à 5% et bien mélanger la solution. Verser la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL, marqué à 50 mL, laver le bécher avec de l'acide chlorhydrique concentré et, s'il y a lieu, diluer la solution jusqu'à 50 mL avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 10 mL de chloroforme dans l'entonnoir, puis ajouter 1 mL de solution fraîchement préparée de xanthate d'éthyle de potassium à 20%, boucher l'entonnoir et procéder immédiatement à l'extraction (note 7) en agitant pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un entonnoir à séparation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse à deux autres

reprises de la même façon avec des portions de 10 et 5 mL de chloroforme et de 1 et 0,5 mL de solution de xanthate, respectivement, puis laver la phase aqueuse en l'agitant pendant environ 30 secondes avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 5 mL de la solution de brome et de tétrachlorure de carbone à 20% aux extraits combinés, boucher l'entonnoir et bien mélanger la solution. Laisser reposer la solution pendant environ 5 minutes pour assurer l'oxydation complète de l'arsenic-III en arsenic-V, puis ajouter 15 mL d'eau, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute (note 8). Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter la phase de chloroforme-tétrachlorure de carbone. Drainer la phase aqueuse dans un bécher de 150 mL et laver trois fois l'entonnoir avec de petites quantités d'eau. Ajouter les eaux de lavage à la phase aqueuse. Chauffer la solution ainsi obtenue à feu doux afin d'éliminer le brome et l'excédent de chloroforme, puis l'évaporer jusqu'à environ 20 mL et la refroidir jusqu'à la température ambiante.

Si l'échantillon contient 150 µg ou moins d'arsenic, mettre les solutions échantillon et à blanc dans des flacons volumétriques de 50 mL, les diluer jusqu'à environ 40 mL avec de l'eau et procéder à la formation du complexe bleu réduit d'acide arsénomolybdique et à la mesure subséquente de l'absorbance comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant des cellules de 10, 20 ou 40 mm selon le cas. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en arsenic de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 150 µg d'arsenic, mettre les solutions échantillon et à blanc dans des flacons volumétriques de dimensions appropriées (50 à 200 mL), et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Verser une partie aliquote identique convenable (jusqu'à 40 mL) de chaque solution dans des flacons volumétriques de 50 mL et procéder à la formation des complexes et à la détermination subséquente de la teneur en arsenic de la partie aliquote, comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Le matériel en verre doit être trempé dans de l'hydroxyde d'ammonium à 25%, puis nettoyé avec de l'acide nitrique concentré et lavé avec de l'eau afin d'éviter toute contamination par les savons ou détersifs phosphatés.
2. Le complexe bleu réduit d'acide arsénomolybdique qui est formé dans ces conditions est stable pendant au moins 24 heures.
3. Tout chlorure de plomb présent à ce stade-ci se redissoudra au cours de l'évaporation subséquente de la solution.
4. De bas résultats seront obtenus pour l'arsenic si on laisse la solution s'évaporer à siccité sur une plaque chauffante.
5. Étant donné que l'arsenic-V est réduit par les ions de chlorure en milieu d'acide chlorhydrique relativement concentré, l'arsenic-III sera perdu par volatilisation si on chauffe la solution afin de dissoudre les sels.
6. S'il n'y a qu'une petite quantité de sels présents, ajouter le volume recommandé de solution de sulfate de fer-II et verser la solution et les sels dans un entonnoir à séparation comme il est indiqué ci-dessus. Les sels se dissoudront au cours de l'étape subséquente d'extraction. S'il y en a une grande quantité, il peut être nécessaire de laisser reposer la solution pendant la nuit.
7. Étant donné l'instabilité de nombreux complexes de xanthate, il est recommandé de procéder à l'extraction immédiatement après l'addition du chloroforme et de la solution de xanthate.
8. De bas résultats seront obtenus pour l'arsenic si la phase aqueuse contenant l'arsenic-V est laissée en contact avec la phase chloroformique pendant la nuit.

EXACTITUDE

Voir tableau 4, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser l'arsenic dans les métaux et alliages à base de nickel, de zinc, de plomb et de molybdène.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Spectrophotometric determination of arsenic in concentrates and copper-base alloys by the molybdenum blue method after separation by iron collection and xanthate extraction", Talanta, n° 24, pp. 105-110, 1977.

2. American Society for Testing and Materials, "Emission spectroscopy - chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores", Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32, E360-70T, pp. 990-991, 1973.

3. Donaldson, E.M., "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media", Talanta, n° 23, pp. 411-416, 1976.

4. Donaldson, E.M., "Spectrophotometric determination of tellurium in concentrates and brasses by chloroform extraction of the tellurium (IV) hexabromide-diantipyrylmethane complex after separations by iron collection and xanthate extraction; Talanta, n° 23, pp. 823-827, 1976.

5. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed.), New York, Interscience, pp. 278-282, 1959.

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DU BISMUTH DANS LES MÉTAUX AU CUIVRE ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE APRÈS SÉPARATION PAR COPRÉCIPITATION AVEC DU FER

PRINCIPE

Le bismuth est séparé des éléments matriciels en le coprécipitant avec de l'oxyde ferrique hydreux en milieu ammoniacal. Le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué et la teneur en bismuth est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à 223,1 nm dans une flamme oxydante air-acétylène en milieu d'acide chlorhydrique à 20% (1).

INTERFÉRENCES

La méthode de coprécipitation sépare le bismuth de grandes quantités de cuivre, de zinc, de nickel, de cobalt et de cadmium. Jusqu'à 50 mg (ou 500 µg/mL dans la solution finale) de manganèse-II, d'antimoine-V, d'aluminium ou d'étain-IV, qui forment également des oxydes hydreux, ne nuisent pas à la coprécipitation ni au dosage subséquent du bismuth. De plus grandes quantités d'étain et d'antimoine donnent lieu à de bas résultats pour ce qui est du bismuth en raison de la dissolution lente et incomplète du précipité. Une grande quantité d'aluminium donne lieu à une solution qui passe très lentement à travers le papier-filtre. Plus de 500 µg/mL d'aluminium produisent également des résultats légèrement élevés pour le bismuth (1).

Le plomb est retenu dans le précipité sous forme de sulfate de plomb et de chlorure de plomb, lesquels sont par après dissous lorsque le précipité est dissous avec de l'acide chlorhydrique. Jusqu'à 2000 µg/mL de plomb dans la solution finale ne sont pas nuisibles, quoiqu'une plus grande quantité pourrait provoquer la précipitation du chlorure de plomb. Au moins jusqu'à 500 µg/mL de nickel, de cuivre-II ou de zinc, 300 µg/mL d'arsenic-V ou 50 µg/mL d'indium peuvent être présents dans la solution finale sans nuire à la détermination de la teneur en bismuth. On évite une éventuelle interférence du fer et de l'acide chlorhydrique en ajoutant aux solutions d'étalonnage les mêmes quantités qui sont présentes dans la solution échantillon (1).

Nota: Dans le cas d'échantillons contenant de grandes quantités de plomb, d'aluminium, d'antimoine ou d'étain, il est recommandé d'utiliser la méthode par absorption atomique et extraction de la diéthyldithiocarbamate aux fins de dosage du bismuth (p. 31).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,001 à 0,5% environ de bismuth; elle peut aussi être utilisée avec un degré raisonnable d'exactitude pour des matières ayant des concentrations plus fortes.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE BISMUTH, 1000 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g de bismuth métal pur dans 20 mL d'acide nitrique concentré, refroidir la solution et la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution de 100 µg/mL en diluant 25 mL de cette solution-mère jusqu'à 250 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE SULFATE DE FER-III, 10 mg de fer/mL. Dissoudre 25 g de monohydrate de sulfate ferrique dans environ 400 mL d'eau chaude contenant 5 mL d'acide sulfurique concentré, puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 20% V/V.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 10% V/V.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Verser 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 10 mL de solution de sulfate de fer-III dans huit flacons volumétriques de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les sept premiers flacons 0,5, 1, 2, 3, 5, 7,5 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de bismuth diluée à 100 µg/mL. Le contenu du dernier flacon constitue la solution d'étalonnage zéro. Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 1).

MARCHES À SUIVRE

Mettre de 0,2 à 0,5 g de l'échantillon (notes 2-4) contenant jusqu'à environ 1 mg de bismuth dans un bécher de 400 mL, puis couvrir le bécher et ajouter 10 mL respectivement d'eau et d'acide nitrique concentré et 20 mL d'acide sulfurique à 50%. Après dissolution de l'échantillon, chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à ce qu'apparaissent des vapeurs denses de trioxyde de soufre. Refroidir la solution et ajouter environ 100 mL d'eau, 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 10 mL de solution de sulfate de fer-III. Couvrir le bécher et chauffer la solution afin de dissoudre les sels.

Ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter le fer sous forme d'oxyde hydreux, puis en ajouter 5 mL en excès et faire bouillir la solution afin de coaguler le précipité. Attendre qu'il se dépose, puis, à l'aide de papier Whatman n° 40, filtrer la solution chaude et laver deux fois le bécher et trois fois le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 10%. Jeter le filtrat et les eaux de lavage et placer un flacon volumétrique de 100 mL sous l'entonnoir. Laver les parois du bécher avec 30 mL d'acide chlorhydrique à 20% et verser la solution résultante dans l'entonnoir contenant le papier et le précipité. Laver deux fois le bécher avec de l'acide chlorhydrique tiré d'un flacon-laveur en plastique et ajouter les eaux de lavage dans l'entonnoir. Laver trois fois le papier avec la même solution d'acide. Jeter le papier et diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'acide chlorhydrique à 20%.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 223,1 nm dans une flamme oxydante air-acétylène (note 5). Déterminer la teneur en bismuth de la solution en comparant la valeur mesurée à celles obtenues concurremment pour les solutions d'étalonnage dont la concentration en bismuth est légèrement supérieure et inférieure.

NOTES

1. Les solutions d'étalonnage doivent être fraîchement préparées à toutes les semaines étant donné qu'elles deviennent instables après un repos prolongé.
2. Cette méthode n'est pas recommandée pour les échantillons contenant plus de 50 mg d'aluminium, d'antimoine ou d'étain ou plus de 200 mg de plomb.
3. Des échantillons contenant plus de 1 mg de bismuth sont admissibles si la solution finale est diluée jusqu'à un volume approprié avec de l'acide chlorhydrique à 20% et si les solutions d'étalonnage ont à peu près la même concentration en fer-III.
4. Jusqu'à 1 g d'échantillon est admissible sauf s'il contient de grandes quantités d'autres éléments formant des oxydes hydreux insolubles (note 2).
5. Une dilatation d'environ deux à cinq fois la valeur de l'échelle est recommandée pour le dosage d'environ 2 µg/mL ou moins de bismuth.

EXACTITUDE

Voir tableau 5, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le bismuth dans les métaux et alliages à base de nickel, de zinc et de molybdène.

RÉFÉRENCE

1. Donaldson, E.M., "Determination of bismuth in ores, concentrates and non-ferrous alloys by

atomic-absorption spectrophotometry after separation by diethyldithiocarbamate extraction or iron collection", Talanta, nº 26, pp. 1119-1123, 1979.

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DU BISMUTH DANS LES MÉTAUX AU CUIVRE ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE, D'ÉTAIN ET DE PLOMB APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DE LA DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE

PRINCIPE

Le bismuth est séparé des éléments matriciels par extraction de son complexe de diéthyldithiocarbamate, à pH de 11,5 à 12,0, en milieu d'hydroxyde de sodium contenant de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA) et du cyanure de potassium comme agents complexants (1,2). La teneur en bismuth est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à 223,1 nm dans une flamme oxydante air-acétylène en milieu d'acide chlorhydrique à 20% (1).

INTERFÉRENCES

En présence d'environ 6 g d'EDTA et 7 g de cyanure de potassium, jusqu'à 500 mg de cuivre-II, de molybdène-VI, de zinc et de nickel, 250 mg de fer-III, 200 mg d'étain-IV, 100 mg de cadmium, d'antimoine-V, de manganèse-II, d'aluminium et de zirconium et 50 mg d'arsenic-V et de phosphore-V ne nuisent pas à l'extraction du bismuth en tant que complexe de diéthyldithiocarbamate. La méthode d'extraction sépare le bismuth de tous les éléments sauf le plomb et le thallium-III (2). Jusqu'à environ 17 mg de plomb sont coextraits au niveau des 300 mg, et jusqu'à environ 2000 µg/mL ne nuisent pas à la détermination subséquente de la teneur en bismuth. Le thallium coextrait n'est également pas nuisible. On évite une éventuelle interférence de l'acide chlorhydrique en ajoutant aux solutions d'étalonnage la même quantité qui est présente dans la solution échantillon (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,002 à 0,5% environ de bismuth; elle peut aussi être utilisée avec un degré raisonnable d'exactitude pour les matières ayant des concentrations plus fortes.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE BISMUTH, 100 µg/mL. Préparer la solution comme il est décrit dans la méthode de dosage du bismuth par absorption atomique et coprécipitation avec du fer (p. 28).

SOLUTION D'ACIDE CITRIQUE ET D'ACIDE TARTRIQUE, 25% m/V respectivement.

SOLUTION D'EDTA, DE SEL DE DISODIUM ET D'HYDROXYDE DE SODIUM, 12% m/V respectivement. À conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM, 50% m/V. À conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION DE CYANURE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE DE SODIUM, 1% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

ACIDE NITRIQUE, 50% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Verser 20 mL d'acide chlorhydrique concentré dans huit flacons volumétriques de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les sept premiers flacons 0,5, 1, 2, 3, 5, 7,5 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de bismuth diluée à 100 µg/mL. Le contenu du dernier flacon constitue la solution d'étalonnage zéro. Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 1).

MARCHES À SUIVRE

Après décomposition de 0,2 à 0,5 g de

l'échantillon (note 2) contenant jusqu'à environ 1 mg de bismuth (note 3), comme il est indiqué dans la méthode de dosage du bismuth par absorption atomique et coprécipitation avec du fer (p. 28), évaporer la solution jusqu'à production de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre (note 4). Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, ajouter environ 40 mL d'eau, puis, s'il y a du sulfate de fer, ajouter 5 ou 10 g de chlorure de sodium (note 5). S'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels de sodium et le sulfate de plomb, puis ajouter 20 mL de la solution d'acide citrique à 25% et d'acide tartrique à 25%, mélanger la solution (note 6) et ajouter 50 mL de solution d'EDTA et d'hydroxyde de sodium à 12%. À l'aide d'un pH-mètre, le cas échéant (note 7), ou d'un petit morceau de papier tournesol rouge ajouté à la solution, alcaliniser la solution (pH 7-11) en ajoutant de la solution d'hydroxyde de sodium à 50%. Refroidir la solution résultante jusqu'à la température ambiante dans un bain réfrigérant, puis régler le pH à 11,75 ± 0,25 avec de la solution d'hydroxyde de sodium à 50%.

Transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 250 mL, ajouter 30 mL de solution fraîchement préparée de cyanure de potassium à 20% et bien mélanger la solution. Ajouter 5 mL de solution fraîchement préparée de diéthyldithiocarbamate de sodium à 1%, puis ajouter 10 mL de chloroforme (note 8), fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer l'extrait chloroformique dans un bécher de 150 mL. Extraire deux autres fois la phase aqueuse de la même façon avec des portions de 10 et 5 mL de chloroforme, puis laver l'entonnoir en l'agitant pendant environ 30 secondes avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% aux extraits combinés, chauffer le mélange dans un bain-marie afin d'éliminer le chloroforme, puis couvrir le bécher et ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré. Évaporer la solution en vapeurs d'acide perchlorique et continuer à l'évaporer pendant environ 15 minutes afin d'assurer la destruction totale des matières organiques. Enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à siccité. Ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour que la concentration dans la solution finale soit d'environ 20% en volume et chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. Verser la solution dans un flacon volumétrique de dimensions appropriées (10 à 100 mL) et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 223,1 nm dans une flamme oxydante air-acétylène (note 9). Déterminer la teneur en bismuth de la solution en comparant la valeur mesurée à celles obtenues pour les solutions d'étalonnage dont la concentration est légèrement supérieure et inférieure.

NOTES

1. Les solutions d'étalonnage doivent être fraîchement préparées à toutes les semaines parce qu'elles deviennent instables après un repos prolongé.
2. Un échantillon plus gros ne doit pas être utilisé sauf si on augmente de façon correspondante le volume de la solution d'EDTA et d'hydroxyde de sodium qui est par la suite utilisée à des fins de masquage.
3. Des échantillons contenant plus de 0,5% de bismuth peuvent être analysés si un petit échantillon (0,05 - 0,1 g) est prélevé ou si une partie aliquote convenable est prise de la solution obtenue après addition de chlorure de sodium, s'il y a lieu, et dissolution des sels par chauffage.
4. De bas résultats seront obtenus si la solution est évaporée à siccité. Si tel est le cas, ajouter 20 mL respectivement d'acide sulfurique à 50% et d'eau. Chauffer le mélange afin de dissoudre les sels, puis évaporer la solution en vapeurs de trioxyde de soufre et procéder comme il est indiqué.
5. Il faut utiliser environ 10 g de chlorure de sodium s'il y a plus de 250 mg environ de plomb. On peut l'omettre en l'absence de sulfate de plomb.
6. Si l'extraction de la diéthyldithiocarbamate ne peut être effectuée le même jour, laisser

reposer la solution durant la nuit. L'addition de la solution d'EDTA et d'hydroxyde de sodium n'est pas nuisible sauf qu'après un repos prolongé, il y aura précipitation de l'EDTA due à la solution acidique.

7. Un pH-mètre n'est nécessaire que pour des solutions fortement colorées de cuivre et de nickel à faible teneur en fer. S'il y a une quantité importante de fer présent, ajouter de la solution d'hydroxyde de sodium à 50% jusqu'à ce que la solution change de couleur sous l'effet de la formation du complexe brun rougeâtre de fer-III et d'EDTA.
8. Il n'est pas recommandé d'utiliser du tétrachlorure de carbone au lieu du chloroforme pour extraire le bismuth des solutions contenant une quantité importante de plomb. La diéthyldithiocarbamate de plomb, qui est moins soluble dans ce solvant, subit une précipitation dans la phase organique et peut nuire mécaniquement à l'extraction du bismuth.
9. Une dilatation d'environ deux à cinq fois la valeur de l'échelle est recommandée pour le dosage d'environ 2 µg/mL ou moins de bismuth.

EXACTITUDE

Voir tableau 5, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le bismuth dans les métaux et alliages à base de molybdène, de nickel et de zinc.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of bismuth in ores, concentrates and non-ferrous alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by diethyldithiocarbamate extraction or iron collection", Talanta, n° 26, pp. 1119-1123, 1979.

2. Donaldson, E.M., "Spectrophotometric determination of bismuth in concentrates and non-ferrous alloys by the iodide method after separations by diethyldithiocarbamate and xanthate extraction", Talanta, n° 25, pp. 131-136, 1978.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU BISMUTH DANS LES MÉTAUX AU CUIVRE ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE, D'ÉTAIN ET DE PLOMB SELON LA MÉTHODE À L'IODURE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DE LA DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE ET DU XANTHATE

PRINCIPE

Le bismuth est séparé de tous les éléments matriciels, sauf le plomb et le thallium, par extraction de son complexe de diéthyldithiocarbamate, à pH de 11,5 à 12,0, un milieu d'hydroxyde de sodium contenant de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA) et du cyanure de potassium comme agents complexants. Il est par la suite ré-extrait dans de l'acide chlorhydrique à 12 M et séparé de la majeure partie du plomb coextrait et du thallium présent par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle un milieu à 2,5 M d'acide chlorhydrique, d'acide tartrique et de chlorure d'ammonium. La teneur en bismuth est ensuite déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 337 ou 460 nm de l'ion d'iodobismuthite jaune formé en milieu d'acide sulfurique à 1 M et d'iodure de potassium à 0,24 M dans des conditions réductrices (acide hypophosphoreux). À ces longueurs d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $3,05 \times 10^3$ et de $1,12 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$, respectivement.

INTERFÉRENCES

Le nickel, le cobalt et le chrome, qui forment des solutions colorées; le platine, le palladium, l'antimoine et l'étain, qui forment des composés colorés solubles avec l'iodure; le plomb, le thallium, l'argent, le cuivre et le cadmium, qui forment des iodures insolubles; et le fer-III, qui oxyde l'iodure et libère de l'iode, nuisent à la détermination de la teneur en bismuth sous forme d'iodure (2-4). Bien que le platine et le palladium ne soient pas habituellement présents dans les alliages à base de cuivre, d'étain et de plomb, on évite toute interférence de leur part et des autres éléments susmentionnés, sauf le plomb et le thallium-III, en procédant à la séparation préliminaire du bismuth par extraction au chloroforme de son complexe de diéthyldithiocarbamate jaune en milieu fortement alcalin d'hydroxyde de sodium, à pH de 11,5 à 12,0, contenant de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acide EDTA et du cyanure de potassium comme agents complexants. Le plomb et le thallium-III sont partiellement et entièrement coextraits, respectivement, en tant que complexes de diéthyldithiocarbamate (1,5,6). Le bismuth est éventuellement séparé de la majeure partie du plomb coextrait et de tout thallium présent, après réduction en thallium-I avec de l'acide sulfureux, par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle en milieu d'acide chlorhydrique, d'acide tartrique et de chlorure d'ammonium à 2,5 M. Les petites quantités de plomb (moins de 100 µg) qui sont coextraites en tant que xanthate ne nuisent pas à la détermination de la teneur en bismuth lorsque la mesure de l'absorbance est faite à 460 nm, mais de hauts résultats sont obtenus lorsque la mesure est faite à 337 nm. Cette interférence est éliminée en lavant l'extrait de xanthate de bismuth avec une solution d'acide chlorhydrique à 2,5 M ayant la même composition que celle du milieu utilisé pour l'extraction (1).

En l'absence de plomb, le zinc et en particulier le molybdène donnent lieu à de bas résultats pour le bismuth parce que le complexe de diéthyldithiocarbamate n'est pas ré-extrait quantitativement de la phase chloroformique dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette interférence est évitée en ajoutant du plomb avant l'extraction de la diéthyldithiocarbamate (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0001 à 1% environ de bismuth; elle peut également servir à analyser avec un degré raisonnable de précision les matières ayant des concentrations supérieures à cela.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE BISMUTH, 1 mg/mL. Préparer la solution comme il est indiqué dans la méthode de dosage du bismuth par absorption atomique et collecte du fer (p. 28). Préparer une solution de 5 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution-mère et 10 mL d'acide nitrique concentré jusqu'à 1 L avec de l'eau. Préparer une solution de 50 µg/mL en diluant 10 mL de la solution-mère et 5 mL d'acide nitrique concentré jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement les solutions diluées selon les besoins.

SOLUTION DE PLOMB, 5 mg/mL. Dissoudre 2,5 g de plomb métal pur en le chauffant à feu doux avec 150 mL d'acide nitrique à 50%, puis refroidir la solution jusqu'à la température ambiante et la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'HYPOPHOSPHITE DE SODIUM, 15% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, 20% m/V.

ACIDE SULFUREUX. Eau saturée de bioxyde de soufre.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM, 25% m/V.

SOLUTION DE XANTHATE D'ÉTHYLE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTIOIN À LAVER D'ACIDE CHLORHYDRIQUE D'ACIDE TARTRIQUE ET DE CHLORURE D'AMMONIUM. Ajouter 215 mL d'acide chlorhydrique concentré à environ 500 mL d'eau, puis ajouter 25 mL de solution d'acide tartrique à 20% et 200 mL de solution de chlorure d'ammonium à 25% et diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ACIDE NITRIQUE, 50% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser 3 mL d'acide sulfurique à 50% et 1 mL d'acide nitrique concentré dans treize béchers de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les cinq premiers béchers 1, 2, 4, 6 et 8 mL, respectivement, de la solution titrée de bismuth diluée à 5 µg/mL. À l'aide d'une burette, ajouter dans les sept béchers suivants 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de bismuth diluée à 50 µg/mL. Le contenu du dernier bécher constitue le blanc. Évaporer chaque solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre et les refroidir jusqu'à la température ambiante. Verser 2 mL de solution fraîchement préparée d'hypophosphite de sodium à 15% dans chaque bécher et mélanger les solutions. Ajouter 5 mL de solution fraîchement préparée d'iodure de potassium à 20%, bien mélanger les solutions, puis les transvider dans des flacons volumétriques de 25 mL et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Laisser reposer les solutions pendant 5 minutes, puis mesurer l'absorbance du blanc et des cinq solutions de la première série à 337 nm contre de l'eau comme solution de référence, en utilisant des cellules de 40 mm. Mesurer de la même façon l'absorbance du blanc et des sept solutions de la deuxième série à 460 nm, en utilisant des cellules de 10 mm, puis mesurer l'absorbance du blanc et celle des quatre solutions ayant la plus faible teneur en bismuth de la deuxième série, en utilisant des cellules de 20 mm. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque solution d'iodure et de bismuth en soustrayant la valeur correspondante obtenue pour le blanc. Pour chaque série de mesures, tracer des courbes indiquant la teneur en bismuth, en microgrammes, par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Après décomposition de l'échantillon (note 1) et réglage du pH de la solution à 11,75 ± 0,25, comme il est indiqué dans la méthode de dosage du bismuth par absorption atomique et extraction de la diéthyldithiocarbamate (p. 31), extraire le bismuth comme il est indiqué et recueillir les extraits dans un entonnoir à séparation de 125 mL, marqué à 75 mL (note 2). Ajouter 16 mL d'acide chlorhydrique concentré aux extraits combinés, couvrir l'entonnoir et l'agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter la couche chloroformique. Ajouter 2 mL respectivement de la solution d'acide tartrique à 20% et d'acide sulfureux (note 3) et 15 mL de la solution de chlorure d'ammonium à 25% dans la solution résultante, la diluer jusqu'à 75 mL avec de l'eau et bien mélanger. Ajouter 10 mL de chloroforme, puis 1 mL de solution fraîchement préparée de xanthate d'éthyle de potassium à 20%, couvrir l'entonnoir et extraire la solution immédiatement (note 4) en l'agitant pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent.

Si l'échantillon contient 40 µg ou moins de bismuth, drainer les extraits des solutions échantillon et à blanc dans des entonnoirs à séparation de 125-mL. Extraire trois autres fois la phase aqueuse de la même façon avec des portions de 10, 5 et 5 mL de chloroforme et de 1, 0,5 et 0,5 mL de solution de xanthate, respectivement. Ajouter 30 mL de solution à laver d'acide chlorhydrique, d'acide tartrique et de chlorure d'ammonium aux extraits combinés, puis couvrir l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Une fois que les couches se sont séparées, drainer la phase chloroformique dans un bécher de 150 mL. Ajouter 5 mL de chloroforme et 0,5 mL de solution de xanthate à la phase aqueuse et agiter l'entonnoir pendant 1 minute. Attendre que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans le bécher contenant l'extrait initial. Extraire une autre fois la phase aqueuse de la même façon, puis la laver en l'agitant pendant environ 30 secondes avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% et 1 mL d'acide perchlorique concentré aux extraits combinés et chauffer le mélange dans un bain-marie afin d'éliminer le chloroforme. Couvrir le bécher, chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre ou presqu'à siccité (note 5). Refroidir le bécher, ajouter 1 mL d'acide nitrique à 50% et 3 mL d'acide sulfurique à 50% et évaporer la solution encore une fois jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, puis procéder à la formation du complexe d'iodure de bismuth et à la mesure subséquente de l'absorbance à 337 nm comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant des cellules de 40 mm. Corriger la valeur obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en bismuth de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient entre 40 et 500 µg de bismuth, drainer les extraits des solutions échantillon et à blanc dans des béchers de 150 mL. Extraire trois autres fois la phase aqueuse comme il est indiqué ci-dessus, puis ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% et 1 mL d'acide perchlorique concentré aux extraits combinés et procéder à l'élimination du chloroforme, à la formation du complexe d'iodure de bismuth et à la détermination subséquente de la teneur en bismuth de la solution échantillon comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant des cellules de 10 ou 20 mm selon le cas et une longueur d'onde de 460 nm.

Si l'échantillon contient plus de 500 µg de bismuth, traiter les extraits combinés des solutions échantillon et à blanc avec 10 mL d'acide nitrique à 50% et 1 mL d'acide perchlorique concentré comme il est indiqué ci-dessus et évaporer les solutions jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre ou presqu'à siccité (note 5). Refroidir les béchers, ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% et chauffer les solutions à feu doux afin de dissoudre les sels. Refroidir les solu-

tions jusqu'à la température ambiante, puis les transvider dans des flacons volumétriques de dimensions appropriées (50 à 200 mL) et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Mettre une partie aliquote convenable (jusqu'à 40 mL) de chaque solution dans des béchers de 150 mL et ajouter 3 mL d'acide sulfurique à 50%. Évaporer les solutions jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre, puis procéder à la formation du complexe et à la détermination subséquente de la teneur en bismuth de la partie aliquote comme il est indiqué ci-dessus, à une longueur d'onde de 460 nm.

NOTES

1. S'il y a lieu, ajouter suffisamment de solution de plomb au cours de la décomposition pour qu'il y en ait au moins 25 mg. L'échantillon peut contenir jusqu'à environ 2 mg de bismuth.
2. L'entonnoir à séparation doit être bien drainé après l'avoir lavé afin d'éviter la dilution de l'acide chlorhydrique concentré utilisé pour la ré-extraction subséquente du bismuth.
3. L'addition d'acide sulfureux n'est pas nécessaire en l'absence de thallium.
4. Étant donné l'instabilité connue de nombreux complexes de xanthate métallique, il est recommandé de procéder à l'extraction immédiatement après addition du chloroforme et de la solution de xanthate.
5. La petite quantité d'acide sulfurique qui est présente est formée durant l'oxydation, par l'acide nitrique, du xanthate contenu dans l'extrait.

EXACTITUDE

Voir tableau 5, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le bismuth dans les métaux et alliages à base de molybdène, de nickel et de zinc.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Spectrophotometric determination of bismuth in concentrates and non-ferrous alloys by the iodide method after separation by diethyldithiocarbamate and xanthate extraction", Talanta, n° 25, pp. 131-136, 1978.

2. Sandell, E.B., "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed.), New York, Interscience, pp. 332-334, 1959.

3. Englis, D.T. et Burnett, B.B., "Determination of trace quantities of bismuth in lead and copper", Anal Chem Acta, n° 13, pp. 574-587, 1955.

4. Lisicki, N.M. et Boltz, D.F., "Ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth by iodide and thiourea methods", Anal Chem, n° 27, pp. 1722-1724, 1955.

5. Bode, H., "Systematic studies on the use of diethyldithiocarbamate in analysis - IV: The formation of metal diethyldithiocarbamates and their extractability with respect to the pH of the solution", Z Anal Chem, n 144, pp. 165-186, 1955.

6. Bode, H., "Systematic studies on the application of diethyldithiocarbamate (DDTC) in analysis - II: Formation of metal diethyldithiocarbamates and their extractability in dependence on the pH value of the solution", Z Anal Chem, n° 143, pp. 182-195, 1954.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU BORE DANS LE FER ET L'ACIER AVEC LA CURCUMINE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION AU CHLOROFORME DU COMPLEXE D'ÉTHYLE-2 ET D'HEXANEDIOL-1, 3

PRINCIPE

Le bore est séparé des éléments matriciels par extraction au chloroforme du complexe à association ionique d'acide borique, d'éthyle-2 et d'hexanediol-1,3 en milieu d'acide sulfurique à 1 M. Sa teneur est ensuite déterminée par spectrophotométrie, dans une portion de 1 mL d'extrait, en mesurant l'absorbance, à 550 nm, du complexe rouge de rosocyanin de curcumine, après formation du complexe en milieu d'acide acétique glacial et d'acide sulfurique concentré. À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $1{,}65 \times 10^4$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

INTERFÉRENCES

L'extraction avec solution de chloroforme et d'hexanediol-éthyle est une étape hautement sélective qui, avec du zirconium en tant qu'agent complexant du fluorure lequel réagit avec le bore pour former du fluoborate, sépare le bore du titane, du fluorure et des agents oxydants comme le nitrate et le peroxyde d'hydrogène (1,2), lesquels nuisent à la formation du complexe de curcumine (3,4). Le fluorure d'hydrogène de potassium et le peroxyde d'hydrogène sont utilisés durant la décomposition de l'échantillon afin de détruire les carbures. Jusqu'à au moins 500 mg de fer-III (1) et 100 mg d'étain-IV, de magnésium, de chrome-III, de zinc, de cobalt, de cuivre-II, de nickel, de plomb, d'aluminium, de bismuth, de vanadium-V et de phosphore en tant que phosphate ne nuisent pas à l'extraction du bore et ne sont pas coextraits de façon considérable (2). En présence de 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30%, jusqu'à au moins 50 mg respectivement de manganèse-II, de titane-IV, de molybdène-VI, de tungstène-VI, de niobium et de tantale ne nuisent pas non plus à l'extraction du bore et ne sont pas coextraits (1). De l'acide nitrique jusqu'à 3 M ou de l'acide chlorhydrique jusqu'à 2 M peuvent être présents au stade de l'extraction (2). Il ne doit pas y avoir d'eau régale parce que du chlore libre est coextrait et nuit à la formation du complexe (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0001 à 0,04% environ de bore.

MATÉRIEL

MATÉRIEL NÉCESSAIRE À LA DÉCOMPOSITION DE L'ÉCHANTILLON. Bouteilles Nalgène de 125 mL en polyéthylène (à haute densité), linéaires et à bec étroit, munies de condenseurs d'air. Ceux-ci peuvent être fabriqués en insérant une pipette Nalgène de 1 mL (diamètre intérieur 2 mm), dont le bout a été coupé, dans un bouchon en néoprène de dimensions appropriées percé en son centre, en laissant la pipette dépasser d'environ 40 mm sous le bouchon.

ENTONNOIRS À FILTRER LES EXTRAITS. On peut les fabriquer à partir de pipettes volumétriques brisées de 20 ou 25 mL en coupant l'ampoule en deux.

ENTONNOIRS À SÉPARATION EN POLYPROPYLÈNE. 125 mL, piriforme, avec traits aux 50 et 75 mL.

PIPETTES NALGÈNE GRADUÉES. À utiliser pour ajouter tous les réactifs, sauf la solution de curcumine.

PIPETTE AUTOMATIQUE, 500 µL, avec bouts jetables en plastique.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE BORE, 100 µg/mL. Dissoudre

0,5715 g d'acide borique pur dans environ 100 mL d'eau contenue dans un bécher en plastique ou en Téflon de 250 mL. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de 1 L, la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau, bien mélanger et transvider la solution dans une bouteille en plastique de 1 L. Préparer une solution de 5 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'eau (note 1).

SOLUTION DE CURCUMINE, 0,375% m/V. Mettre 0,7500 g de curcumine pure dans un bécher sec (note 2) en Téflon de 250 mL, ajouter environ 150 mL d'acide acétique glacial et réchauffer le mélange à feu doux jusqu'à dissolution de la curcumine. Transvider la solution dans un flacon volumétrique sec de 200 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'acide acétique glacial (note 1). Cette solution est stable pendant au moins un mois.

SOLUTION DE SULFATE DE ZIRCONIUM, 20% m/V. Dissoudre 100 g de trihydrate de sulfate de zirconyle ($ZrOSO_4.H_2SO_4.3H_2O$) dans environ 400 mL d'eau contenant 10 mL d'acide sulfurique à 50% et diluer la solution jusqu'à 500 mL avec de l'eau. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION DE FLUORURE D'HYDROGÈNE DE POTASSIUM, 25% m/V. À conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ÉTHYLE-2 ET D'HEXANEDIOL-1,3, 10% V/V dans du chloroforme. Diluer 50 mL du réactif jusqu'à 500 mL avec du chloroforme dans une bouteille sèche en verre marquée à 500 mL.

SOLUTION DE CARBONATE DE SODIUM, 25% m/V. À conserver dans une bouteille en plastique.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

ALCOOL ÉTHYLIQUE, 95%.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser 8 mL d'acide sulfurique à 50% dans sept entonnoirs à séparation en polypropylène de 125 mL, puis ajouter à la burette dans les six derniers entonnoirs 1, 2, 3, 4, 6 et 8 mL, respectivement, de la solution titrée de bore, diluée à 5 µg/mL. Le contenu du premier entonnoir constitue le blanc. Diluer les solutions jusqu'à 75 mL avec de l'eau, puis ajouter 10 mL de la solution à 10% de chloroforme et d'hexanediol d'éthyle dans chaque entonnoir, boucher hermétiquement et agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis filtrer l'extrait chloroformique à travers un tampon d'ouate dans un flacon volumétrique sec de 25 mL (note 3). Extraire une autre fois la solution de la même façon avec 10 mL de la solution de chloroforme et d'hexanediol d'éthyle, puis l'extraire une dernière fois avec 3 mL de la solution de chloroforme en agitant pendant 1 minute. Combiner ces extraits avec le premier, laver l'entonnoir contenant l'ouate avec environ 2 mL de la solution d'hexanediol d'éthyle et diluer l'extrait jusqu'au plein volume avec la même solution.

Mettre deux parties aliquotes de 1 mL (notes 4 et 5) du blanc et de chacun des extraits résultants dans des flacons volumétriques secs de 25 mL (note 3), ajouter 1 mL de la solution de curcumine à 0,375% (note 4) et bien mélanger. À l'aide de la pipette automatique, ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique concentré dans chaque flacon, bien mélanger les solutions et couvrir les flacons avec un morceau de tissu. Laisser reposer les solutions pendant 30 minutes afin que s'achève la formation du complexe, puis les diluer jusqu'au plein volume avec de l'alcool éthylique et bien mélanger. Mesurer l'absorbance de chaque solution résultante, à 500 nm, contre de l'eau comme solution de référence, en utilisant des cellules de 10 mm. Corriger la valeur obtenue pour chaque solution de curcumine et de bore en soustrayant celle mesurée pour le blanc (note 6). Tracer des courbes indiquant en microgrammes la teneur en bore par rapport à l'absorbance (note 7).

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Bore total

Mettre de 0,1 à 0,5 g de l'échantillon ne contenant pas plus de 40 µg de bore dans une bouteille Nalgène de 125 mL (note 8) et ajouter 10 mL d'eau. Rapidement, successivement et sans mélanger (note 9), ajouter 8 mL d'acide sulfurique à 50% (note 10), 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% et 2 mL de solution de fluorure d'hydrogène de potassium à 25% (note 11), puis boucher hermétiquement la bouteille avec un condenseur d'air. Placer la bouteille dans un bain-marie maintenu entre 60 et 70°C pendant environ 2 heures, puis la refroidir jusqu'à la température ambiante, enlever le bouchon et laver l'intérieur du condenseur d'air avec un peu d'eau. Ajouter environ le quart d'un comprimé de pâte à filtrer Whatman, agiter la bouteille afin de macérer le papier, puis, à l'aide d'un entonnoir en plastique et d'un papier Whatman n° 40 de 11 cm, filtrer la solution (note 12) dans un entonnoir à séparation en polypropylène de 125 mL. Transférer les résidus autant que possible au papier-filtre (note 13) et laver le papier et les résidus deux fois avec un peu d'eau. Ajouter 10 mL de solution de sulfate de zirconium à 20% au filtrat et fermer l'entonnoir.

Mettre le papier contenant les résidus dans un creuset en platine de 30 mL, ajouter 4 mL de solution de carbonate de sodium à 25% (note 14), puis placer le creuset dans un four à moufle et sécher le papier tout en évaporant la solution à siccité à basse température. Faire brûler le papier à 500 ou 600°C, puis mettre le feu aux résidus et les fondre à environ 900°C. Refroidir le creuset, ajouter environ 10 mL d'eau, puis le couvrir avec un couvercle en plastique ou en Téflon et ajouter avec soin 2 mL d'acide chlorhydrique concentré. Après dissolution de la matière fondue (note 15), transvider la solution dans l'entonnoir à séparation contenant le filtrat. Laver plusieurs fois le creuset avec un peu d'eau, diluer la solution résultante jusqu'à 75 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction du borate, à la formation du complexe et à la mesure subséquente de l'absorbance comme il est indiqué ci-dessus. Corriger la valeur obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle mesurée pour le blanc et déterminer la teneur en bore de l'extrait en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Bore soluble dans l'acide

Après décomposition de l'échantillon et filtration de la solution afin d'éliminer les matières insolubles dans l'acide comme il est indiqué ci-dessus (note 16), ajouter 10 mL de solution de sulfate de zirconium à 20% au filtrat, diluer jusqu'à 75 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction et à la détermination de la teneur en bore comme il est indiqué ci-dessus.

Bore insoluble dans l'acide

Après fusion des matières insolubles et dissolution de la matière fondue comme il est indiqué ci-dessus, mettre la solution résultante dans un entonnoir à séparation en polypropylène de 125 mL et bien laver le creuset avec de l'eau. Ajouter 5 mL respectivement de solution de sulfate de zirconium à 20% (note 17) et d'acide sulfurique à 50%, diluer la solution jusqu'à 50 mL avec de l'eau, puis procéder à l'extraction et dosage subséquent du bore.

NOTES

1. À défaut d'une bouteille Nalgène, verser la solution dans une bouteille en plastique afin d'éviter toute contamination du bore contenu dans le verre.
2. Il ne doit pas y avoir d'eau parce qu'elle nuit à la formation du complexe bore-curcumine (4).
3. Les flacons volumétriques et les entonnoirs utilisés pour l'extraction, ainsi que les flacons utilisés pour la formation du complexe, doivent être bien lavés après usage avec de l'alcool méthylique puis avec de l'eau distillée; il faut aussi les garder dans un four de séchage jusqu'à ce qu'on en ait besoin. Lorsqu'on les refroidit juste avant de s'en servir, il faut les couvrir avec un

tissu afin d'éviter toute contamination par le bore contenu dans la poussière du laboratoire.

4. Utiliser une pipette jaugée en verre de 1 mL et la laver avec de l'alcool méthylique après usage.
5. Étant donné la facilité avec laquelle les solutions résultantes peuvent être contaminées par la poussière du laboratoire, il est recommandé de prendre deux parties aliquotes de chaque extrait pour la formation du complexe et d'utiliser la moyenne des deux résultats pour tracer la courbe d'étalonnage. Les extraits de l'échantillon doivent être analysés de la même façon. Les extraits demeurent stables pendant au moins deux semaines et peuvent être conservés dans des flacons en verre.
6. L'absorbance du blanc varie entre 0,10 et 0,13 environ par rapport à l'eau comme solution de référence. Celle du complexe reste constante pendant au moins 6 heures.
7. Aux fins de référence dans l'analyse des échantillons, tenir compte de la quantité de bore ajoutée avant le stade de l'extraction plutôt que de celle contenue dans 1 mL de l'extrait d'hexanediol d'éthyle.
8. Pour éviter toute contamination, la bouteille Nalgène et les pipettes utilisées pour ajouter les réactifs doivent être bien lavées avec de l'eau distillée juste avant usage.
9. La solution ne doit pas être mélangée avant que la réaction initiale ne se soit atténuée, sans quoi on risque d'en perdre par le condenseur d'air.
10. Dans le cas de l'acier inoxydable, ajouter 3 mL d'acide chlorhydrique concentré à ce stade-ci.
11. Du fluorure d'hydrogène de potassium est ajouté, de pair avec du peroxyde d'hydrogène, afin de décomposer les carbures.
12. La filtration et la fusion subséquentes doivent être effectuées même si on ne voit aucune matière insoluble dans l'acide. De petites quantités dispersées dans la solution échantillon sont difficiles à voir, en particulier dans une bouteille Nalgène opaque.
13. Un flacon-laveur en plastique, le bec dirigé vers l'extérieur et le haut, peut s'avérer utile pour laver les résidus restants à l'intérieur de la bouteille Nalgène lorsque celle-ci est tenue au-dessus de l'entonnoir à filtrer.
14. La solution de carbonate de sodium est ajoutée afin de neutraliser tout acide qui peut être resté sur le papier-filtre. Ceci pourrait entraîner une perte de bore par volatilisation au moment de l'ignition.
15. Il n'y a pas à s'inquiéter de tout oxyde de fer présent; il ne nuit pas à l'extraction du bore. Toutefois, si le creuset devient entaché par les composés du fer, il faut le nettoyer avec du carbonate de sodium en fusion avant de le réutiliser.
16. Si on n'a besoin que de connaître la teneur en bore soluble dans l'acide de l'échantillon, il n'est pas nécessaire de filtrer la solution à moins qu'il y ait une grande quantité de résidus. Une petite quantité ne nuit pas à l'extraction subséquente parce que les résidus surnagent au-dessus de la phase chloroformique.
17. La solution de zirconium est requise pour complexer tout ion de fluorure qui peut être resté sur le papier-filtre durant la filtration des résidus.

EXACTITUDE

Voir tableau 6, annexe A.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Spectrophotometric determination of boron in iron and steel with curcumin after separation by 2-ethyl-1,3-hexanediol-chloroform extraction", Talanta, n° 28, pp. 825-831, 1981.

2. Agazzi, E.J., "Extraction-flame photometric determination of boron", Anal Chem, n° 39, pp. 233-235, 1967.

3. Mair, Jr., J.W. et Day, H.G., "Curcumin method for spectrophotometric determination of boron

extracted from radiofrequency ashed animal tissues using 2-ethyl-1,3-hexanediol", Anal Chem, n° 44, pp. 2015-2017, 1972.

4. Hayes, M.R. et Metcalfe, J., "The boron-curcumin complex in the determination of trace amounts of boron", Analyst, n° 87, pp. 956-969, 1962.

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DU CHROME DANS LE FER, L'ACIER, LES ALLIAGES NICKEL-CUIVRE ET LES ALLIAGES À BASE D'ALUMINIUM ET DE ZIRCONIUM APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION AU CHLOROFORME-TRIBENZYLAMINE

PRINCIPE

Le chrome est séparé des éléments matriciels par extraction du chrome-VI dans du chloroforme contenant de la tribenzylamine en milieu d'acide sulfurique à 0,7 M. Il est par la suite ré-extrait dans de l'hydroxyde d'ammonium dilué contenant du peroxyde d'hydrogène, puis la solution est acidifiée avec de l'acide perchlorique et la teneur en chrome est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à 357,9 nm dans une flamme réductrice air-acétylène en milieu d'acide perchlorique à 5% (1).

INTERFÉRENCES

L'extraction au chloroforme-tribenzylamine (1) sépare le chrome du fer et de nombreux autres éléments qui nuisent à son dosage dans une flamme air-acétylène (2-5). Seul le molybdène-VI, en microgrammes (1), et possiblement l'uranium-VI, le platine-IV, le rhénium-VIII, le niobium-V, le tantale et le mercure-II sont coextraits dans les conditions utilisées pour l'extraction du chrome-VI (6,7). En général, l'uranium, le platine, le rhénium et le mercure ne sont pas présents dans le fer, l'acier et les alliages non ferreux. Le niobium et le tantale ne posent aucun problème du fait qu'ils forment des composés d'hydrolyse insolubles durant l'étape initiale de la préparation des échantillons. Ces composés, et tout sulfate de plomb présent, sont éliminés par filtration avant l'étape de l'extraction. Toute interférence éventuelle de l'étain et de l'antimoine, qui forment également des oxydes hydreux insolubles et qui peuvent former des composés d'hydrolyse insolubles durant l'oxydation du chrome avec du sulfate d'ammonium cérique, est évitée en les volatilisant en bromures avec de l'acide bromhydrique durant la préparation des échantillons. L'arsenic, le germanium, le sélénium, le rhénium et le mercure sont également éliminés dans ces conditions (1).

En grandes quantités, le manganèse donne de bas résultats pour le chrome parce qu'il est préférentiellement oxydé en manganèse-IV par le sulfate d'ammonium cérique. Ceci épuise le cérium-IV et empêche l'oxydation complète du chrome-III à l'état hexavalent requis aux fins d'extraction. Toutefois, jusqu'à 5 mg de manganèse peuvent être présents dans l'échantillon ou la partie aliquote prélevée pour l'extraction sans trop fausser les résultats. Le précipité brun de bioxyde de manganèse formé au cours de l'oxydation peut être éliminé par filtration avant extraction du chrome (1).

De grandes quantités de molybdène et de tungstène nuisent à l'extraction du chrome en présence d'une importante quantité de vanadium probablement à cause de la formation de complexes hétéropolaires de vanadium-molybdène et de vanadium-tungstène. Une grande quantité de tungstène cause également de bas résultats pour le chrome à cause de la formation de trioxyde de tungstène qui a pour effet d'occlure le chrome. En l'absence de vanadium, jusqu'à environ 10 mg de tungstène peuvent être présents durant l'oxydation sans fausser les résultats pourvu que le trioxyde de tungstène soit éliminé par filtration avant l'étape de l'extraction. Plus d'environ 1 mg respectivement de vanadium et de tungstène nuisent à l'extraction du chrome. Jusqu'à 10 mg respectivement de vanadium et de molybdène ne produisent aucun effet nuisible s'il n'y a pas de tungstène. En l'absence de molybdène et de tungstène, jusqu'à 100 mg de vanadium-V ne nuiront pas à l'extraction du chrome (1).

Jusqu'à au moins 10 mg de phosphore-V,

50 mg d'arsenic-V, de bismuth et de titane-IV et 100 mg de zirconium, de cuivre-II, de zinc, de nickel et d'aluminium ne nuisent pas à l'extraction de jusqu'à 1 mg de chrome. Le plomb n'a aucun effet nuisible parce qu'il ne forme pas de chromate insoluble dans les conditions utilisées (1).

Une éventuelle interférence de l'acide perchlorique durant le dosage par absorption atomique du chrome est évitée en maintenant à peu près la même concentration (5% en volume) dans les solutions échantillon et d'étalonnage. Étant donné que l'absorption atomique du chrome dépend de son état d'oxydation (4,5,8) et des espèces ioniques (9) présentes en solution, le chrome présent dans les solutions d'étalonnage doit avoir la même forme ionique que dans la solution échantillon. Il doit également être présent en tant que chrome-III, qui est formé lorsque la solution de peroxyde d'hydrogène ammoniacal est acidifiée avec de l'acide perchlorique. On évite toute erreur de ces sources en traitant les solutions d'étalonnage essentiellement de la même façon que la solution échantillon obtenue après ré-extraction du chrome (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable au fer et à l'acier contenant de 0,001 à 5% environ de chrome et aux alliages nickel-cuivre et à base d'aluminium et de zirconium contenant de 0,0005 à 1% environ de chrome.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE CHROME, 1000 µg/mL. Dissoudre 14 147 g de dichromate de potassium pur (séché à 105°C pendant 1 h) dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 500 mL. Préparer une solution de 100 µg/mL en diluant 20 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE TRIBENZYLAMINE, 3% m/V dans du chloroforme.

ACIDE SULFURIQUE, 1,4 M. Diluer 160 mL d'acide sulfurique à 50% jusqu'à 1 L avec de l'eau.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 1% V/V.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ACIDE PERCHLORIQUE, 50% V/V.

ACIDE NITRIQUE, 50% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Verser 1 mL d'acide perchlorique et environ 30 mL d'eau dans huit béchers de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les sept premiers béchers 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mL, respectivement, de la solution titrée de chrome diluée à 100 µg/mL. Le contenu du dernier bécher constitue la solution d'étalonnage zéro. Ajouter 4 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30% dans chaque bécher, mélanger les solutions, puis les évaporer jusqu'à environ 10 mL (note 1) afin d'éliminer l'excédent de peroxyde d'hydrogène. Refroidir les solutions et les transvider dans des flacons volumétriques de 100 mL contenant 9 mL d'acide perchlorique à 50%. Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 2).

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Fer et acier

Mettre de 0,1 à 0,5 g de l'échantillon contenant jusqu'à 5 mg de chrome et pas plus d'environ 25 mg de manganèse, 50 mg de molybdène et 5 mg respectivement de tungstène et de vanadium (note 3) dans un bécher en Téflon de 250 mL. Couvrir le bécher et ajouter 40 mL d'acide sulfurique à 50% et 10 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer le mélange à feu doux jusqu'à décomposition de l'échantillon, puis enlever le couvercle et laver les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter 2 mL d'acide fluorhydrique concentré (note 4) et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter 50 mL d'eau et

chauffer la solution afin de dissoudre les sels solubles. À l'aide d'un papier Whatman n° 40, filtrer la solution dans un flacon volumétrique de 250 mL, transférer toute quantité de matière insoluble au papier-filtre et laver le papier trois fois avec de l'eau. Conserver le bécher.

Mettre le papier contenant les résidus dans un creuset en zirconium de 30 mL, brûler le papier à basse température et mettre le feu aux résidus à environ 600°C. Refroidir le creuset, ajouter 0,5 g de peroxyde de sodium (note 5) et fondre le mélange au-dessus d'une flamme découverte. Refroidir le creuset et le placer à plat dans le bécher initial. Couvrir le bécher, ajouter environ 15 mL d'eau dans le creuset, puis ajouter avec soin 6 mL d'acide sulfurique à 50%. Après dissolution de la matière fondue, retirer le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau. Ajouter 3 gouttes d'acide fluorhydrique concentré dans le bécher et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre afin d'éliminer le peroxyde d'hydrogène. Refroidir la solution, ajouter environ 30 mL d'eau et chauffer la solution afin de dissoudre les sels. S'il y a lieu, filtrer la solution à l'aide d'un papier Whatman n° 40 dans le flacon volumétrique contenant le filtrat initial et laver le bécher et le papier trois fois chacun avec de l'eau. Jeter le papier et diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'eau.

Transvider une partie aliquote appropriée (jusqu'à 50 mL) de la solution résultante, contenant jusqu'à environ 1 mg de chrome, dans un bécher de 250 mL et, s'il y a lieu, ajouter assez d'acide sulfurique à 1,4 M pour amener le volume total de la solution à 50 mL. Ajouter 300 mg de sulfate d'ammonium cérique (note 6) dans la solution, couvrir le bécher et, afin d'assurer l'oxydation complète du chrome, faire bouillir la solution jusqu'à la formation de sels ou jusqu'à l'apparition de vapeurs de trioxyde de soufre. Ajouter 50 mL d'eau et chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels.

Refroidir la solution et, s'il y a du trioxyde de tungstène, la filtrer à l'aide de papier Whatman n° 42 dans un entonnoir à séparation de 250 mL marqué à 100 mL. Bien laver le bécher, le papier et le précipité avec de l'eau et diluer la solution jusqu'à 100 mL. Ajouter 10 mL de la solution à 3% de tribenzylamine et de chloroforme, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un entonnoir à séparation de 125 mL contenant 10 mL d'alcool méthylique (note 7). Extraire la phase aqueuse à trois autres reprises (note 8) de la même façon avec 5 mL de la solution de tribenzylamine et de chloroforme. Ajouter 25 mL d'hydroxyde d'ammonium à 1% et 4 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30% aux extraits combinés, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Après séparation des couches, drainer et jeter la couche chloroformique. Ajouter 1 mL d'acide perchlorique à 50% à la phase aqueuse (note 9), bien mélanger la solution, puis ajouter 5 mL de chloroforme et agiter l'entonnoir pendant environ 30 secondes afin d'éliminer la tribenzylamine résiduaire. Après séparation des couches, drainer et jeter la couche chloroformique. Laver la phase aqueuse une autre fois en l'agitant avec 5 mL de chloroforme, puis la transvider dans un bécher de 100 mL et chauffer la solution à feu doux dans un bain-marie afin d'éliminer le chloroforme résiduaire.

Évaporer le blanc jusqu'à environ 5 mL (note 1) afin de détruire le plus gros de l'excédent de peroxyde d'hydrogène, puis le transvider dans un flacon volumétrique de 10 mL et le diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Selon la teneur prévue en chrome, évaporer la solution échantillon jusqu'à 5 ou 10 mL, puis s'il y a lieu, ajouter suffisamment d'acide perchlorique à 50% pour qu'il y en ait 1 mL par 10 mL de solution finale en sus de 10 mL (note 10). Transvider la solution dans un flacon volumétrique de dimensions appropriées - 10-200 mL (note 11) - et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance des solutions résultantes à 357,9 nm dans une flamme réductrice air-acétylène (note 12). Déterminer la teneur en chrome, en milligrammes, des solutions en comparant les valeurs résultantes à celles obtenues pour les solutions d'étalonnage à concentration en chrome légèrement supérieure et inférieure.

Corriger les résultats obtenus pour la solution échantillon en soustrayant ceux obtenus pour le blanc.

Alliages cuivre-nickel et à base d'aluminium et de zirconium

Mettre jusqu'à 0,2 mg de l'échantillon contenant jusqu'à environ 1 mg de chrome et pas plus d'environ 5 mg de manganèse dans un bécher en Téflon de 250 mL. Couvrir le bécher, ajouter 10 mL respectivement d'acide sulfurique à 50% et d'acide nitrique à 50% et chauffer le mélange à feu doux jusqu'à dissolution de l'échantillon. Enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau, puis ajouter 2 mL d'acide fluorhydrique concentré (note 4) et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre (note 13). Refroidir la solution, ajouter 50 mL d'eau, chauffer la solution afin de dissoudre les sels, puis procéder à l'oxydation, à l'extraction et au dosage subséquent du chrome comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Le chrome se perd par volatilisation lorsque la solution est évaporée jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique ou jusqu'à siccité.
2. Les solutions d'étalonnage sont stables pendant au moins deux semaines.
3. En l'absence de tungstène, il peut y avoir jusqu'à 50 mg de vanadium et, en l'absence de vanadium, il peut y avoir jusqu'à 10 mg de tungstène.
4. S'il y a de l'étain ou de l'antimoine, ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré à ce stade-ci.
5. Étant donné que l'extraction de petites quantités de chrome est inhibée par la formation éventuelle de grandes quantités de sulfate de sodium, il ne faut pas ajouter plus de peroxyde de sodium à moins qu'on utilise une petite partie aliquote de la solution finale pour l'extraction subséquente du chrome.
6. Les composés cériques autres que le sulfate ne sont pas recommandés. Les composés nitratés peuvent conduire à la formation d'acide nitrique qui est partiellement coextrait dans la solution de tribenzylamine et de chloroforme (note 10).
7. L'alcool méthylique, qui a une constante diélectrique élevée, est ajouté à l'extrait afin d'éviter la formation d'agrégats colloïdaux (c.-à-d. la polymérisation) qui empêchent la ré-extraction complète du chrome dans de l'hydroxyde d'ammonium à 1% (1).
8. La quatrième extraction n'est pas nécessaire si le deuxième extrait est incolore.
9. S'il y a beaucoup de chrome, la solution deviendra bleue à cause de la formation d'acide perchromique. Ce composé est toutefois instable et la solution deviendra vite incolore.
10. Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autre acide perchlorique à 50% si le volume final de la solution doit être de 10 mL parce qu'on en ajoute 1 mL pour acidifier la solution ammoniacale diluée servant à la ré-extraction du chrome-VI. Pour obtenir des solutions échantillon d'un volume final de 25, 50, 100 ou 200 mL, ajouter 1,5, 4, 9 ou 19 mL, respectivement.
11. Une légère erreur positive (d'environ 7% entre 10 et 20 µg) est associée au dosage de petites quantités de chrome lorsque la solution échantillon finale est diluée jusqu'à 10 mL. Cette erreur est due à l'effet de rehaussement que produit le perchlorate d'ammonium lorsque l'hydroxyde d'ammonium dilué utilisé pour la ré-extraction du chrome est acidifié avec de l'acide perchlorique. Cet effet est compensé en corrigeant le blanc lorsque les solutions échantillon et à blanc contiennent des quantités comparables de chrome. Il n'y a pas d'erreur notable lorsque la solution échantillon finale est diluée jusqu'à 25 mL ou plus. Une plus grande précision est donc possible à de faibles niveaux de chrome si la solution finale peut être diluée jusqu'à 25 mL.
12. Une flamme air-acétylène lumineuse, modérément réductrice, est requise pour obtenir la plus

haute sensibilité possible au chrome. La hauteur à laquelle le faisceau de la lampe à cathode creuse passe à travers la flamme est également très importante (11). Ainsi, après avoir établi tous les autres paramètres instrumentaux, il faut régler le débit d'acétylène et la hauteur du brûleur de manière à assurer le maximum d'absorbance au moment où une solution contenant du chrome est aspirée dans la flamme. Une dilatation de deux à cinq fois environ la valeur de l'échelle est recommandée pour le dosage de 2 µg/mL ou moins de chrome. Aux fins de constance, il est bon de laisser le brûleur chauffer pendant au moins 5 minutes avant de procéder à des mesures.

13. Il faut éviter de perdre une trop grande quantité d'acide sulfurique par évaporation parce qu'on en a besoin, à une concentration d'environ 0,7 M, aux fins d'extraction.

EXACTITUDE

Voir tableau 7, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut probablement servir à doser le chrome dans les métaux et alliages à base de zinc, de cobalt, de titane et de magnésium.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of chromium in ores, rocks and related materials, iron, steel and non-ferrous alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by tribenzylamine-chloroform extraction", Talanta, n° 27, pp. 779-786, 1980.

2. Ihnat, M., "Interferences in the determination of chromium by flame atomic absorption spectrometry", Can J Spectrosc, n° 23, pp. 112-125, 1978.

3. Yanagisawa, M., Suzuki, M. et Takeuchi, T., "Cationic interferences in the atomic absorption spectrophotometry of chromium", Anal Chim Acta, n° 52, pp. 386-389, 1970.

4. Nyagah, C.G. et Wandiga, S.O., "Interference effects of different metals in the atomic absorption spectrophotometric determination of chromium", Z Anal Chem, n° 296, pp. 135-139, 1979.

5. Hurlbut, J.A. et Chriswell, C.D., "Suppression of interferences by sodium sulfate in trace chromium analyses by atomic absorption spectrometry", Anal Chem, n° 43, pp. 465-469, 1971.

6. Zmijewska, W., "Application of tri-n-octylamine for the substoichiometric separation of chromium (VI) in activation analyses", J Radioanal Chem, n° 10, pp. 187-196, 1972.

7. De, A.K., Khopkar, S.M. et Chalmers, R.A., "Solvent extraction of metals", London, Van Nostrand Reinhold, pp. 201-211, 1970.

8. Kraft, G., Lindenberger, D. et Beck, H., "Effect of valency on the determination of chromium by flame atomic-absorption", Z Anal Chem, n° 282, pp. 119-121, 1976.

9. Takada, T. et Nakano, K., "Some considerations on the atomization processes of chromium salts in air-acetylene flame", Bunseki Kagaku, n° 28, pp. 328-330, 1979 (Chem Abstr, n° 91, p. 82506k, 1979).

10. Moore, F.L., "Long chain amines: versatile acid extractants", Anal Chem, n° 29, pp. 1660-1662, 1957.

11. Jedrzejewska, H. et Malusecka, M., "Interference effects of some carriers on the atomic absorption of Cr, Mn, Sb, Fe, Bi, and Pb in air-acetylene flame", Chem Anal (Warsaw), n° 21, pp. 585-592, 1976.

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DU COBALT DANS LES MÉTAUX AU NICKEL, AU MOLYBDÈNE ET AU TUNGSTÈNE DE GRANDE PURETÉ APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DU COMPLEXE DE THIOCYANATE-DIANTIPYRYLMÉTHANE

PRINCIPE

Le cobalt est séparé des éléments matriciels par extraction au chloroforme de son complexe bleu, à association ionique, de thiocyanate-diantipyrylméthane, à pH de 3,25, en milieu d'acide citrique contenant de la thio-urée et du fluorure d'hydrogène d'ammonium ou de l'acide fluorhydrique comme agents complexants. Le cobalt est par la suite ré-extrait dans une solution diluée de chlorure d'ammonium et d'hydroxyde d'ammonium, puis sa teneur est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique, à 240,7 nm, dans une flamme oxydante air-acétylène en milieu d'acide chlorhydrique à 1% (1,2).

INTERFÉRENCES

Toute interférence de grandes quantités de nickel, de molybdène et de tungstène est évitée en séparant le cobalt - de même que le zinc - de ces éléments par extraction dans du chloroforme comme complexe à association ionique de thiocyanate-diantipyrylméthane, à pH de 3,25, en présence d'acide citrique et de thio-urée comme agents complexants pour le fer et le cuivre, respectivement, et en présence de fluorure d'ammonium ou d'acide fluorhydrique comme agents complexants pour le molybdène-VI, le tungstène-VI, le titane-IV, le vanadium-V et le bismuth (1,2). En l'absence de grandes quantités de molybdène ou de tungstène, jusqu'à 5 mg de fer-III, et 10 mg respectivement de cuivre-II, de cadmium, de plomb, de manganèse-II, de vanadium-V, de zirconium, de titane-IV, de bismuth, d'étain-IV, d'antimoine-V, de chrome-III, de chrome-VI, d'arsenic-V et de phosphore-V ne nuisent pas à l'extraction du cobalt. Toutefois, de plus grandes quantités de cadmium, de chrome-III et de fer-III ont un effet nuisible, le premier en réagissant de préférence avec le diantipyrylméthane pour former un complexe à association ionique incolore qui est partiellement extrait dans le chloroforme, le deuxième en étant partiellement précipité comme fluorure ce qui cause une émulsification dans la phase chloroformique et le troisième en n'étant pas entièrement complexé avec l'acide citrique, à pH de 3,25, d'où réaction de la partie non complexée avec le thiocyanate et le diantipyrylméthane pour former un complexe brun rougeâtre extractible qui obscurcit la couleur bleue du complexe de thiocyanate de cobalt dans la phase chloroformique. Ceci fait qu'il est difficile de déterminer quand l'extraction du cobalt est complète. Au niveau des 5 mg, le complexe de fer-III est presque entièrement détruit lorsque la solution est agitée avec du chloroforme. Moins de 100 µg de fer sont coextraits dans la phase chloroformique en l'absence de molybdène et de tungstène (1).

Plus de 4 mg de fer-III et 5 mg de phosphore-V nuisent à l'extraction du cobalt à partir de solutions contenant 1 g de molybdène, tandis que plus de 3 mg de fer-III et 0,5 mg de phosphore-V nuisent à l'extraction à partir de solutions contenant 1 g de tungstène. Un composé blanc et insoluble de phosphore et de tungstène se forme dans les solutions de tungstène, en présence de 3 mg ou plus de phosphore-V. La solution devient laiteuse au cours du réglage initial du pH, et le composé est retenu dans la phase chloroformique durant l'extraction. Une plus grande quantité de fer (jusqu'à environ 1,5 mg) est extraite des solutions de molybdène et de tungstène que des solutions de nickel. De faibles quantités de molybdène et de tungstène sont coextraites en l'absence de fer et de phosphore, alors que des quantités plus importantes sont extraites en leur présence probablement à cause de la formation de composés hétéropolaires. Toutefois, les quantités de fer, de molybdène et

de tungstène, en milligrammes, qui sont coextraites ne nuisent pas à la détermination subséquente de la teneur en cobalt par spectrophotométrie d'absorption atomique. Jusqu'à au moins 5 mg respectivement de cuivre-II, de vanadium-V, de titane-IV, de chrome-VI et d'arsenic-V et 10 mg respectivement des autres éléments mentionnés ci-dessus ne nuisent pas à l'extraction du cobalt dans les solutions de molybdène et de tungstène (2).

Cette méthode n'est pas applicable aux échantillons contenant environ 1 mg ou plus de zinc parce que le zinc est de préférence extrait en tant que complexe de thiocyanate-diantipyrylméthane.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0002 à 0,1% environ de cobalt.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE COBALT, 100 µg/mL. Dissoudre 0,4038 g d'hexahydrate de chlorure cobalteux ($CoCl_2.6H_2O$) dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 1 L.

SOLUTION DE DIANTIPYRYLMÉTHANE, 2% m/V dans de l'alcool éthylique.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM ET D'HYDROXYDE D'AMMONIUM, 2,5% m/V et V/V, respectivement.

SOLUTION DE THIOCYANATE DE SODIUM, 50% m/V.

SOLUTION DE FLUORURE D'AMMONIUM, 5% m/V.

SOLUTION D'ACIDE CITRIQUE, 50% m/V.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE, 5% m/V.

SOLUTION DE THIO-URÉE, 10% m/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 1% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Verser 1 mL d'acide chlorhydrique concentré dans sept flacons volumétriques de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les six premiers flacons 0,5,1, 2, 3, 4 et 5 mL, respectivement, de la solution titrée de cobalt diluée à 100 µg/mL. Le contenu du premier flacon constitue la solution d'étalonnage zéro. Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau.

MARCHES À SUIVRE

Métaux au nickel

Mettre 1 g de l'échantillon contenant jusqu'à environ 1 mg de cobalt dans un bécher de 150 mL et ajouter 20 mL d'eau et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et réchauffer le mélange à feu doux, puis ajouter lentement des portions de 1 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% jusqu'à dissolution de l'échantillon (note 1). Enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à siccité dans un bain-marie afin d'éliminer le peroxyde d'hydrogène, puis ajouter 1 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL d'eau et chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. Ajouter 5 mL de la solution de fluorure d'ammonium à 5% et 10 mL de la solution d'acide citrique à 50% et bien mélanger. À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 3,25 ± 0,10 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Ajouter 5 mL de la solution de thio-urée à 10% et 10 mL de la solution de thiocyanate de sodium à 50%, bien mélanger après chaque addition, puis régler de nouveau le pH de la solution à 3,25 ± 0,05 (note 2).

Transvider la solution résultante dans un entonnoir à séparation de 125 mL marqué à 100 mL et la diluer jusqu'au trait avec de l'eau. Ajouter 5 mL de la solution de diantipyrylméthane à 2%, bien mélanger la solution, puis ajouter 15 mL de chloroforme, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant environ 1,5 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer l'extrait chloroformique dans un entonnoir à séparation de 60 mL. Extraire la solution à deux autres reprises de la même façon, en utili-

sant chaque fois 5 mL respectivement de diantipyrylméthane et de chloroforme (note 3), puis laver la phase aqueuse en l'agitant pendant environ 30 secondes avec 5 mL de chloroforme. Combiner ces extraits avec le premier extrait. Ajouter 20 mL de la solution de chlorure d'ammonium à 2,5% et d'hydroxyde d'ammonium à 2,5% aux extraits combinés, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 30 secondes. Attendre que les couches se séparent, puis drainer et jeter la couche chloroformique. Transvider la couche aqueuse dans un bécher de 150 mL, ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, chauffer la solution à feu doux afin d'éliminer tout chloroforme résiduaire, puis évaporer jusqu'à environ 15 mL. Couvrir le bécher, ajouter 5 mL respectivement d'acides chlorhydrique et nitrique concentrés et faire bouillir la solution afin de détruire les sels d'ammonium et toute matière organique. Enlever le couvercle et, sans faire cuire, évaporer doucement la solution jusqu'à siccité sur une plaque chauffante (note 4). Ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 5 mL d'eau aux résidus du bécher et évaporer la solution jusqu'à siccité dans un bain-marie. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 1% et chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. S'il y a lieu, filtrer la solution à l'aide d'un papier Whatman n° 40 dans un flacon volumétrique de dimensions appropriées (25-200 mL) et laver le bécher et le papier avec de l'acide chlorhydrique à 1% tiré d'un flacon-laveur en plastique. Diluer la solution jusqu'au plein volume avec de l'acide chlorhydrique à 1%.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante, à 240,7 nm, dans une flamme oxydante air-acétylène (note 5). Déterminer la teneur en cobalt de la solution en comparant la valeur mesurée à celles obtenues concurremment pour les solutions d'étalonnage dont la concentration en cobalt est légèrement supérieure et inférieure.

Métaux au molybdène et au tungstène

Mettre entre 0,5 et 1 g de l'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 0,5 mg de cobalt (note 6) dans un bécher en Téflon de 250 mL et ajouter 5 mL d'eau et 4 mL d'acide fluorhydrique concentré. Couvrir le bécher avec un couvercle en Téflon, puis ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré et chauffer le mélange à feu doux jusqu'à dissolution du métal (note 7). Ajouter lentement 5 mL d'acide formique concentré par le bec du bécher en portions d'environ 1 mL afin de détruire l'excédent d'acide nitrique, puis chauffer la solution à feu doux jusqu'à disparition des oxydes d'azote. Enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à environ 5 mL. Ajouter 10 mL de la solution d'acide citrique à 50% et 40 mL de la solution d'acide borique à 5%, bien mélanger et laisser reposer pendant 15 minutes afin d'assurer le complexage complet de l'excédent d'acide fluorhydrique.

À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution résultante à 3,25 ± 0,10 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, puis laisser refroidir la solution jusqu'à la température ambiante. Ajouter 5 mL de la solution de thiourée à 10% et 30 mL de la solution de thiocyanate de sodium à 50% (note 8), bien mélanger la solution après chaque addition, puis régler de nouveau le pH de la solution à 3,25 ± 0,05 (note 2). Transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL marqué à 50 mL et la diluer jusqu'au trait avec de l'eau. Ajouter 5 mL de la solution de diantipyrylméthane à 2%, bien mélanger la solution, puis ajouter 10 mL de chloroforme, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant environ 1,5 minute. Attendre que les couches se séparent, puis drainer l'extrait chloroformique dans un entonnoir à séparation de 60 mL. Extraire la solution à trois autres reprises de la même façon en utilisant chaque fois 5 mL de chloroforme et 5, 3 et 2 mL, respectivement, de la solution de diantipyrylméthane (note 9). Retirer le cobalt des extraits combinés comme il est indiqué ci-dessus et procéder à la destruction des sels d'ammonium et de toute matière organique, ainsi qu'à la détermination subséquente de la teneur en cobalt comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. En règle générale, 5 mL de peroxyde d'hydrogène suffisent.

2. Le pH de la solution doit être rigoureusement contrôlé durant l'extraction parce que l'acide citrique n'est pas un agent complexant efficace pour le fer-III lorsque le pH est inférieur à 3 et parce que le cobalt n'est pas entièrement extrait lorsque le pH est supérieur à 3,45 (1).
3. Étant donné que le diantipyrylméthane est soluble dans le chloroforme, il faut en ajouter un peu plus avant chaque extraction afin de complexer toute trace de cobalt (et de zinc) pouvant rester dans la phase aqueuse à la suite de l'extraction précédente. L'extraction du cobalt et du zinc est complète lorsque la couleur bleue du complexe de thiocyanate de cobalt n'est plus visible dans la phase chloroformique. En général, 15 mL de la solution de diantipyrylméthane à 2% suffisent pour le complexage et l'extraction subséquente de 1 mg de cobalt et de zinc, respectivement (1).
4. Le chauffage excessif des sels de cobalt conduit à la formation de Co_3O_4 noir qui est relativement insoluble dans l'eau ou l'acide chlorhydrique dilué. Ceci donnera de bas résultats pour le cobalt à moins de dissoudre l'oxyde avec de l'acide chlorhydrique concentré et d'évaporer la solution jusqu'à siccité dans un bain-marie (1,2).
5. Une dilatation allant jusqu'à dix fois la valeur de l'échelle est recommandée pour le dosage de petites quantités de cobalt. La teneur en zinc peut également être déterminée dans la solution échantillon résultante par spectrophotométrie d'absorption atomique (p. 117). Si la dilution de la solution est nécessaire pour pouvoir déterminer la teneur en cobalt ou en zinc, diluer une partie aliquote appropriée de la solution jusqu'à un volume convenable avec de l'acide chlorhydrique à 1% (1,2).
6. Étant donné que le molybdène et le tungstène inhibent l'extraction du complexe thiocyanate-diantipyrylméthane du cobalt (note 8), il est recommandé d'utiliser des échantillons contenant 0,5 mg plutôt que 1 mg de cobalt comme dans le cas des métaux au nickel (2).
7. Pour les solutions de molybdène, ajouter 3 mL d'acide chlorhydrique concentré à ce stade-ci et chauffer la solution jusqu'à ce qu'elle perde sa coloration brun foncé et devienne jaune pâle.
8. Un milieu de thiocyanate de sodium à 10% environ est requis pour l'extraction complète du cobalt dans des solutions de molybdène et de tungstène à cause de l'effet inhibiteur de ces éléments sur l'extraction du complexe thiocyanate-diantipyrylméthane du cobalt (2).
9. En général, 15 mL de la solution de diantipyrylméthane à 2% sont requis pour le complexage et l'extraction de 0,5 mg de cobalt et de zinc dans des solutions de molybdène et de tungstène à cause de l'effet inhibiteur de ces éléments (notes 6 et 8) et de leur coextraction partielle particulièrement en présence de fer et de phosphate (2).

EXACTITUDE

Voir tableau 8, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

La méthode décrite pour les métaux au molybdène et au tungstène peut également servir au dosage du cobalt dans les métaux au niobium et au tantale de grande pureté (2).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. et Rolko, V.H.E., "Determination of cobalt and zinc in nickel metal by atomic-absorption spectrophotometry after separation by simultaneous chloroform extraction of their thiocyanate-diantipyrylmethane complexes", Bulletin Division des sciences minérales TB 93, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1967.

2. Donaldson, E.M., Charette, D.J. et Rolko, V.H.E., "Determination of cobalt and zinc in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals by atomic-absorption spectrophotometry after separation by extraction", Talanta, n° 16, pp. 1305-1310, 1969.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU CUIVRE DANS LES MÉTAUX AU MOLYBDÈNE ET AU TUNGSTÈNE DE GRANDE PURETÉ AVEC LE BATHOCUPROÈNE

PRINCIPE

La teneur en cuivre est déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 476 nm, du complexe jaune de cuivre-I et de bathocuproène, après extraction du complexe dans de l'alcool n-amylique en milieu faiblement acidique (pH 5,5) de tartrate d'ammonium et d'acide borique contenant de l'acide ascorbique comme réducteur (1).

INTERFÉRENCES

Le procédé d'extraction élimine toute interférence des ions colorés, soit le chrome, le nickel, le cobalt et le vanadium. Jusqu'à au moins 5 mg respectivement de cobalt, de cadmium, de chrome-III, de nickel, de manganèse-II et de zinc peuvent être présents dans la partie aliquote prélevée aux fins d'extraction sans nuire à la détermination de la teneur en cuivre. L'acide tartrique complexe le fer et d'autres éléments (aluminium, titane et chrome) tout en les empêchant de précipiter en oxydes hydreux au pH utilisé pour la formation et l'extraction subséquente du complexe de cuivre (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0005 à 0,25% environ de cuivre, de même qu'aux matières ayant de plus fortes concentrations pourvu qu'un petit échantillon soit prélevé.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE CUIVRE, 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de cuivre pur dans 10 mL d'acide nitrique à 50%. Ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique. Refroidir la solution, la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique. Préparer une solution de 5 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE BATHOCUPROÈNE, 0,002 M. Dissoudre 0,18 g de diméthyl-2,9 diphényl-4,7 phénantroline-1,10 dans 250 mL d'alcool éthylique. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM, sans cuivre, 25% m/V. Dissoudre 125 g du réactif et 1 g d'hydrochlorure d'hydroxylamine (note 1) dans environ 350 mL d'eau (note 2) et transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 500 mL. Ajouter 20 mL de la solution de bathocuproène à 0,002 M, laisser reposer la solution pendant environ 1 heure, puis l'extraire 3 fois avec des portions de 15 mL d'une solution composée à 75% de chloroforme et à 25% d'alcool n-amylique. Jeter les extraits. Laver la solution 3 fois en l'agitant avec des portions de 10 mL de chloroforme afin d'éliminer l'excédent d'alcool n-amylique. Filtrer la solution résultante, la diluer jusqu'à environ 500 mL avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE, sans cuivre, 5% m/V. Dissoudre 50 g du réactif dans environ 800 mL d'eau chaude. Refroidir la solution et la transvider dans un entonnoir à séparation de 1 L. Ajouter 1 g d'hydrochlorure d'hydroxylamine (note 1), bien mélanger la solution, puis ajouter 30 mL de la solution de bathocuproène et laisser reposer la solution pendant 5 minutes. Extraire la solution comme il est indiqué ci-dessus, puis la filtrer et la diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE, sans cuivre, 10% m/V. Dissoudre 10 g du réactif dans environ 60 mL

d'eau. Transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL, puis ajouter 5 mL de la solution de bathocuproène et laisser reposer la solution pendant 5 minutes. Extraire la solution 2 fois avec des portions de 10 mL de la solution de chloroforme et d'alcool n-amylique puis la laver 3 fois en l'agitant avec des portions de 5 mL de chloroforme afin d'éliminer l'excédent d'alcool n-amylique. Filtrer la solution et la diluer jusqu'à environ 100 mL avec de l'eau. Préparer une solution fraîche tous les 2 jours.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM, D'ACIDE BORIQUE ET D'ACIDE ASCORBIQUE. Verser 20 mL respectivement des solutions de tartrate d'ammonium à 25% et d'acide ascorbique à 10% et 40 mL de la solution d'acide borique à 5% dans un bécher de 250 mL. A l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution ainsi obtenue à 0,5 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, puis transvider la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

EAU, désionisée. À préparer en passant de l'eau distillée à travers une colonne de résine Dowex 50W-X8.

ALCOOL N-AMYLIQUE. Degré réactif, sans peroxyde (note 3).

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser des parties aliquotes de 20 mL de la solution de tartrate d'ammonium, d'acide borique et d'acide ascorbique, à pH de 5.5 (note 4), dans six entonnoirs à séparation de 60 mL marqués à 25 mL, puis ajouter à la burette dans les cinq derniers entonnoirs 1, 2, 3, 4 et 5 mL, respectivement, de la solution titrée de cuivre diluée à 5 µg/mL. Le contenu du premier entonnoir constitue le blanc. Diluer chaque solution jusqu'à 25 mL avec de l'eau (note 5), ajouter 2 mL de la solution de bathocuproène à 0,002 M, bien mélanger les solutions et les laisser reposer pendant 10 minutes afin de compléter la formation des complexes. À l'aide d'une pipette, ajouter 10 mL d'alcool n-amylique dans chaque entonnoir, les fermer et les agiter pendant 2 minutes. Attendre environ 5 minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter la couche aqueuse inférieure. Drainer les extraits résultants de l'alcool n-amylique dans des tubes centrifugeurs et les centrifuger pendant 1 minute. Mesurer l'absorbance de chaque extrait de bathocuproène et de cuivre (note 6), à 476 nm, contre l'extrait du blanc comme solution de référence, en utilisant des cellules de 20 mm (note 7). Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en cuivre par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Mettre de 0,25 à 0,5 g de l'échantillon pulvérisé dans un bécher en Téflon de 250 mL et ajouter 2 mL d'acide fluorhydrique concentré. Poser un couvercle en Téflon sur le bécher, puis ajouter de l'acide nitrique concentré lentement (10 gouttes à la fois), jusqu'à dissolution du métal (note 8). Ajouter 3 mL d'acide formique concentré lentement (1 mL à la fois) par le bec du bécher afin de détruire l'excédent d'acide nitrique, puis chauffer la solution à feu doux jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote. Laver les parois du bécher avec un peu d'eau et évaporer la solution jusqu'à environ 5 mL. Ajouter 10 mL respectivement d'eau et de solution de tartrate d'ammonium à 25% et chauffer la solution à feu doux (sans faire bouillir) pendant 5 à 10 minutes (note 9). Ajouter 20 mL de la solution d'acide borique à 5%, bien mélanger et laisser reposer pendant environ 20 minutes pour assurer le complexage complet de l'excédent d'acide fluorhydrique (note 10). Ajouter 10 mL de la solution d'acide ascorbique à 10% à la solution résultante (note 11), bien mélanger, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 5,5 0,1 (note 4) avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 12).

Verser des parties aliquotes identiques (de 4 à 20 mL) des solutions échantillon et à blanc dans des entonnoirs à séparation de 60 mL, diluer les solutions jusqu'à environ 25 mL avec de l'eau et procéder au complexage et à l'extraction subséquente du complexe comme il est indiqué ci-dessus. Mesurer l'absorbance de l'extrait des solutions échantillon contre l'extrait du blanc et déterminer la teneur en cuivre de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

NOTES

1. L'hydrochlorure d'hydroxylamine est recommandé comme réducteur parce que si on utilise de l'acide ascorbique, la solution devient jaune foncé dans une semaine à peu près.
2. De l'eau désionisée doit être utilisée pour préparer les réactifs, de même qu'au cours de la préparation des échantillons et des étapes subséquentes. S'il faut également déterminer la teneur en fer (note 4) par la méthode de bathophénanthroline (p. 56), les solutions doivent également être débarassées du fer comme il est indiqué ci-dessus en ajoutant les volumes recommandés de la solution de bathophénanthroline avant de procéder à l'extraction.
3. Pour vérifier la présence de peroxydes dans l'alcool n-amylique, agiter une portion de 50 mL dans un entonnoir à séparation avec 50 mL d'acide chlorhydrique à 20% pendant 2 à 3 minutes, puis ajouter de l'iodure de potassium et un indicateur à l'iode à la phase acide. Si des peroxydes sont présents, la solution virera au bleu après repos. Pour débarasser le solvant de tout peroxyde, procéder comme suit:

   À l'aide d'un agitateur mécanique, agiter environ 500 mL de solvant dans une fiole d'Erlenmeyer de 1 L pendant 2 heures avec 200 mL d'acide chlorhydrique à 10% contenant environ 5 g d'hydrochlorure d'hydroxylamine. Transvider le mélange dans un entonnoir à séparation de 1 L et drainer la phase aqueuse. Laver la couche d'alcool n-amylique à 4 reprises avec des portions d'environ 200 mL d'eau, puis filtrer le solvant à l'aide de papier à séparer les phases traité au silicone afin d'éliminer l'excédent d'eau.
4. Un pH de 5,5 est recommandé pour cette méthode afin de pouvoir également déterminer la teneur en fer à l'aide de bathophénanthroline (p. 56) en utilisant une partie aliquote convenable de la solution échantillon obtenue comme il est indiqué dans la marche à suivre. Si on ne veut déterminer que la teneur en cuivre, il n'est pas nécessaire de contrôler le pH de façon aussi rigoureuse. Le complexe de cuivre et de bathocuproène peut être entièrement extrait à partir de solutions dont le pH varie entre 1,45 et 6,25.
5. Le volume de la phase aqueuse avant extraction doit être maintenu relativement constant afin d'éviter que l'extrait ne change de volume sous l'effet de la légère solubilité (2,19% en poids à 25°C) de l'alcool n-amylique dans l'eau.
6. L'absorbance de l'extrait d'alcool n-amylique du complexe de cuivre et de bathocuproène reste constante pendant au moins 3 jours. L'absorptivité molaire apparente du complexe dans l'alcool n-amylique à 476 nm, en se fondant sur l'extraction complète du cuivre et un volume de 10 mL, est de $1,21 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.
7. La courbe d'étalonnage peut être étendue jusqu'à 50 µg de cuivre si on utilise des cellules de 10 mm.
8. En général, 1 ou 2 mL d'acide nitrique concentré suffisent. Au besoin, chauffer la solution à feu doux jusqu'à dissolution complète de l'échantillon. Dans le cas des métaux au molybdène, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré à ce stade-ci et chauffer la solution jusqu'à ce que la coloration brun foncé disparaisse et que la solution devienne jaune pâle.
9. La solution devrait s'éclaircir après chauffage.
10. Si la teneur en cuivre ne peut être déterminée le même jour, laisser reposer la solution durant la nuit.

11. Si la teneur en fer doit également être déterminée au moyen de bathophénanthroline (p. 56), ajouter 2 mL d'acide sulfurique à 50% et 5 mL de la solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine, sans fer, à 10%.
12. Des résultats légèrement bas (d'environ 0,002% au niveau de 0,1%) seront obtenus si on laisse reposer la solution échantillon pendant plus de 2 heures avant de procéder à l'extraction et au dosage subséquent du cuivre.

EXACTITUDE

Voir tableau 9, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le cuivre dans les métaux au niobium et au tantale de grande pureté. Il est probable qu'elle soit aussi applicable aux métaux à l'aluminium, au magnésium, au titane et au zirconium de grande pureté.

RÉFÉRENCE

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R., "Determination of copper in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals with bathocuproine", Talanta, n° 10, pp. 407-412, 1963.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU FER DANS LES MÉTAUX AU MOLYBDÈNE ET AU TUNGSTÈNE DE GRANDE PURETÉ AVEC LE BATHOPHÉNANTHROLINE

PRINCIPE

La teneur en fer est déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 536 nm, du complexe rouge de cuivre-II et de bathophénanthroline, après extraction du complexe dans de l'alcool n-amylique en milieu légèrement acidique (pH 5,5) de tartrate d'ammonium et d'acide borique contenant de l'acide ascorbique et de l'hydrochlorure d'hydroxylamine comme réducteurs (1).

INTERFÉRENCES

De petites quantités de cuivre, de cobalt, de cadmium, de nickel, de zinc et de manganèse sont nuisibles parce qu'elles réagissent également avec la bathophénanthroline. En l'absence des autres éléments mentionnés ci-dessus, jusqu'à 50 µg de cuivre peuvent ne causer aucune interférence s'il y a complexage avec de la thio-urée avant formation du complexe de fer. Jusqu'à 10 µg respectivement de cuivre et des éléments susmentionnés peuvent être présents dans la partie aliquote prise aux fins d'extraction sans trop fausser les résultats (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0005 à 0,125% environ de fer, de même qu'aux matières ayant de plus fortes concentrations pourvu qu'un petit échantillon soit prélevé.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE FER, 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de fer pur dans 10 mL d'acide sulfurique à 50%, diluer la solution jusqu'à 500 mL avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique. Préparer une solution de 5 µg/mL de fer-II en diluant 5 mL de cette solution-mère et 1 mL d'une solution d'acide ascorbique à 10% jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE BATHOPHÉNANTHROLINE, 0,001 M. Dissoudre 0,084 g de diphényl-4,7 phénantroline-1,10 dans 125 mL d'alcool éthylique et diluer la solution jusqu'à 250 mL avec de l'eau. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM, sans fer, 25% m/V. Dissoudre 125 g du réactif et 1 g d'hydrochlorure d'hydroxylamine dans environ 350 mL d'eau (note 1) et transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 500 mL. Ajouter 10 mL de la solution de bathophénanthroline à 0,001 M, laisser reposer la solution pendant environ 1 heure, puis l'extraire 3 fois avec des portions de 15 mL d'une solution composée à 75% de chloroforme et à 25% d'alcool n-amylique. Jeter les extraits. Laver la solution 3 fois en l'agitant avec des portions de 10 mL de chloroforme afin d'éliminer l'excédent d'alcool n-amylique. Filtrer la solution, la diluer jusqu'à environ 500 mL avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE, sans fer, 5% m/V. Dissoudre 50 g du réactif dans environ 800 mL d'eau chaude. Refroidir la solution et la transvider dans un entonnoir à séparation de 1 L. Ajouter 1 g d'hydrochlorure d'hydroxylamine, bien mélanger, puis ajouter 20 mL de la solution de bathophénanthroline et laisser reposer pendant 5 minutes. Extraire la solution comme il est indiqué ci-dessus, puis la filtrer et la diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'HYDROCHLORURE D'HYDROXYLAMINE, sans fer, 10% m/V. Dissoudre 10 g du réactif dans environ 60 mL d'eau, transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL, puis ajouter 5 mL de la solution de bathophénanthroline et laisser reposer pendant 10 minutes. Extraire la

solution à 3 reprises avec des portions de 10 mL de la solution de chloroforme et d'alcool n-amylique, puis la laver 3 fois en l'agitant avec des portions de 5 mL de chloroforme afin d'éliminer l'excédent d'alcool n-amylique. Filtrer la solution et la diluer jusqu'à 100 mL avec de l'eau. Préparer une solution fraîche tous les cinq jours.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE, 10% m/V. Préparer une solution fraîche tous les deux jours.

SOLUTION DE THIO-URÉE, 5% m/V.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM, D'ACIDE BORIQUE, D'ACIDE ASCORBIQUE ET D'HYDROCHLORURE D'HYDROXYLAMINE. Verser 20 mL respectivement des solutions de tartrate d'ammonium à 25% et d'acide ascorbique à 10%, 40 mL de la solution d'acide borique à 5% et 10 mL de la solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine dans un bécher de 250 mL. À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution résultante à 5,5 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, puis transvider la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ALCOOL N-AMYLIQUE. Degré réactif, sans peroxyde (note 3).

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser des parties aliquotes de 20 mL de la solution de tartrate d'ammonium, d'acide borique, d'acide ascorbique et d'hydrochlorure d'hydroxylamine (pH 5,5) dans six entonnoirs à séparation de 60 mL marqués à 25 mL, puis ajouter à la burette dans les cinq derniers entonnoirs 0,5, 1, 1,5, 2 et 2,5 mL, respectivement, de la solution titrée de fer-II diluée à 5 µg/mL. Le contenu du premier entonnoir constitue le blanc. Diluer chaque solution jusqu'à 25 mL avec de l'eau (note 4), ajouter 2 mL de la solution de thio-urée à 5%, bien mélanger les solutions et les laisser reposer pendant 5 minutes. Ajouter 4 mL de la solution de bathophénanthroline à 0,001 M dans chaque entonnoir, bien mélanger et laisser reposer pendant 15 minutes afin de compléter la formation du complexe. À l'aide d'une pipette, ajouter 10 mL d'alcool n-amylique dans chaque entonnoir, les fermer et les agiter pendant 2 minutes. Attendre environ 5 minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter la couche aqueuse inférieure. Drainer les extraits résultants de l'alcool n-amylique dans des tubes centrifugeurs secs de 15 mL et les centrifuger pendant 1 minute. Mesurer l'absorbance de chaque extrait de bathophénanthroline et de fer (note 5), à 536 nm, contre l'extrait du blanc comme solution de référence, en utilisant des cellules de 20 mm (note 6). Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en fer par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Après décomposition de 0,25 à 0,5 g de l'échantillon pulvérisé et addition de 20 mL de la solution d'acide borique à 5% comme il est indiqué dans la méthode de dosage du cuivre par spectrophotométrie à l'aide de bathocuproène (p. 53), laisser reposer la solution pendant environ 20 minutes afin d'assurer le complexage complet de l'excédent d'acide fluorhydrique (note 7). Ajouter 2 mL d'acide sulfurique à 50% (note 8), bien mélanger la solution, puis ajouter 10 mL de la solution d'acide ascorbique à 10% et 5 mL de la solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine à 10% (note 9). Bien mélanger la solution, la laisser reposer pendant 10 minutes afin d'assurer la réduction complète du fer, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 5,5 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 10).

Verser des parties aliquotes identiques (de 4 à 20 mL) des solutions échantillon et à blanc dans des entonnoirs à séparation de 60 mL, diluer les solutions jusqu'à environ 25 mL avec

de l'eau et procéder au complexage et à l'extraction subséquente du complexe comme il est indiqué ci-dessus. Mesurer l'absorbance de l'extrait des solutions échantillon contre l'extrait du blanc et déterminer la teneur en fer de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

NOTES

1. S'il faut également déterminer la teneur en cuivre (note 10) au moyen de bathocuproène (p. 52), de l'eau désionisée doit être utilisée pour préparer tous les réactifs et les échantillons, ainsi qu'au cours des étapes subséquentes. Les solutions utilisées doivent également être débarassées du cuivre comme il est indiqué ci-dessus en ajoutant les volumes recommandés de la solution de bathocuproène avant de procéder à l'extraction.
2. En général, la teneur en fer de ce réactif est tellement faible qu'il n'est pas nécessaire d'épurer la solution.
3. L'alcool n-amylique peut être vérifié pour déterminer s'il contient des peroxydes et, le cas échéant, épuré comme il est indiqué à la note 3 (p. 54) de la méthode de dosage du cuivre au moyen de bathocuproène.
4. Le volume de la phase aqueuse avant extraction doit être maintenu relativement constant afin d'éviter que l'extrait ne change de volume sous l'effet de la légère solubilité (2,19% en poids à 25°C) de l'alcool n-amylique dans l'eau.
5. L'absorbance de l'extrait d'alcool n-amylique du complexe de fer et de bathophénanthroline reste constante pendant au moins 24 heures (note 9). L'absorptivité molaire apparente du complexe dans l'alcool n-amylique à 536 nm, en se fondant sur l'extraction complète du fer et un volume de 10 mL, est de 2,03 x 10^3 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.
6. La courbe d'étalonnage peut être étendue jusqu'à 25 µg de fer si des cellules de 10 mm sont utilisées.
7. Si la teneur en fer ne peut être déterminée le même jour, laisser reposer la solution durant la nuit à ce stade-ci.
8. Cette solution est ajoutée afin que la solution échantillon soit assez acidique pour assurer la réduction complète du fer.
9. Bien que l'acide ascorbique soit un agent réducteur plus fort que l'hydrochlorure d'hydroxylamine, sa faible solubilité dans l'alcool n-amylique conduit à l'oxydation à l'air du fer-II dans l'extrait (c.-à-d. décoloration) si on n'utilise que de l'acide ascorbique comme réducteur. L'addition d'hydrochlorure d'hydroxylamine, qui est plus soluble dans l'alcool n-amylique, produit un extrait stable.
10. La teneur en cuivre peut également être déterminée dans une partie aliquote convenable de la solution résultante au moyen de bathocuproène (p. 52). Il ne faut toutefois pas laisser reposer la solution pendant plus de 2 heures avant l'extraction du cuivre, sinon des résultats légèrement bas (d'environ 0,002% au niveau de 0,1%) seront obtenus (2).

EXACTITUDE

Voir tableau 10, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le fer dans les métaux au niobium et au tantale de grande pureté. Il est probable qu'elle soit aussi applicable aux métaux à aluminium, au magnésium, au titane et au zirconium de grande pureté.

RÉFÉRENCES

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R. "Extraction and determination of iron as the bathophenanthroline complex in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals", Talanta, n° 9, pp. 1027-1036, 1962.

2. Idem, "Determination of copper in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals with bathocuproine", Talanta, n° 10, pp. 407-412, 1963.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU FER DANS LES MÉTAUX AU CUIVRE ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE PAR LA MÉTHODE AU THIOCYANATE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DE L'ÉTHER ISOPROPYLIQUE

PRINCIPE

Le fer est séparé des éléments matriciels par extraction du chlorocomplexe de fer-III dans de l'éther isopropylique en milieu d'acide chlorhydrique à 7,75 M. On le ré-extrait en l'agitant avec de l'eau pour ensuite le doser par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 478 nm, du complexe rouge de thiocyanate et de fer-III formé en milieu d'acide chlorhydrique à 0,12 M et de thiocyanate de sodium à 0,62 M en présence de persulfate d'ammonium comme oxydant (1,2). À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $1,08 \times 10^3$ $L.mol.^{-1}.mm^{-1}$.

INTERFÉRENCES

Le procédé d'extraction élimine toute interférence des ions colorés (cobalt et nickel) et du manganèse; de l'argent et du mercure-I, qui forment des composés insolubles de thiocyanate; du cuivre, du bismuth, du titane, de l'uranium et du molybdène, qui forment des composés colorés de thiocyanate; du phosphate, qui forme un complexe avec le fer-III; et du mercure-II, du cadmium, du zinc et de l'antimoine-III, qui forment des complexes de thiocyanate qui réduisent l'intensité du complexe thiocyanate-fer (3,4). En règle générale, l'uranium, le molybdène et le mercure ne sont pas présents dans les métaux au cuivre ou les alliages à base de cuivre. L'antimoine-V est presque entièrement coextrait dans l'éther isopropylique le dans les conditions utilisées pour l'extraction du fer, tandis que l'étain-IV et le vanadium-V sont partiellement coextraits (4). Ces éléments ne nuisent toutefois pas à la détermination subséquente de la teneur en fer (3).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0005 à 0,05% environ de fer, de même qu'aux matières ayant des concentrations en fer plus fortes pourvu que de petits échantillons soient prélevés.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE FER, 0,5 mg/mL. Dissoudre 0,2500 g de fer pur en le chauffant à feu doux avec 25 mL d'acide chlorhydrique concentré. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante et la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau. Préparer des solutions de 50 et 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution-mère jusqu'à 100 et 500 mL, respectivement, avec de l'eau. Préparer fraîchement les solutions diluées selon les besoins.

SOLUTION DE THIOCYANATE DE SODIUM, 50% m/V. Dissoudre 500 g de réactif dans de l'eau, transvider la solution dans un flacon volumétrique de 1 L et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 7,75 M. Diluer 660 mL d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE PERSULFATE D'AMMONIUM, 5% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

ÉTHER D'ISOPROP[illegible]. Degré réactif.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser 1 mL d'acide chlorhydrique concentré dans dix flacons volumétriques de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les cinq premiers flacons 2, 4, 6, 8 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de fer diluée à 10 µg/mL. À l'aide d'une burette, ajouter dans les quatre flacons suivants 4, 6, 8 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de fer diluée à 50 µg/mL.

Le contenu du dernier flacon constitue le blanc. Diluer chaque solution jusqu'à environ 75 mL avec de l'eau, ajouter 5 mL de la solution fraîchement préparée de persulfate d'ammonium à 5% et bien mélanger. Ajouter 10 mL de la solution de thiocyanate de sodium à 50% au blanc, diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau, bien mélanger et mesurer l'absorbance de la solution à 478 nm contre de l'eau comme solution de référence, en utilisant des cellules de 50 et de 10 mm (note 1). Ajouter 10 mL de la solution de thiocyanate de sodium à 50% à la solution ayant la plus faible teneur en fer de la première série, la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau et en mesurer l'absorbance de la même façon, en utilisant des cellules de 50 mm. Procéder de même pour la formation du complexe thiocyanate-fer et la mesure subséquente de l'absorbance de chaque solution restante de la première série. Mesurer l'absorbance de la dernière solution de la première série en utilisant des cellules de 10 mm, puis procéder à la formation du complexe et à la mesure de l'absorbance de chaque solution de la seconde série en utilisant des cellules de 10 mm. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque solution de thiocyanate et de fer en soustrayant la valeur correspondante du blanc. Tracer des courbes indiquant, en microgrammes, la teneur en fer par rapport à l'absorbance obtenue pour chaque série de mesures.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Mettre de 0,5 à 1 g de l'échantillon dans un bécher de 250 mL et ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et réchauffer le mélange à feu doux, puis ajouter lentement, par portions d'environ 5 mL, du peroxyde d'hydrogène à 30% jusqu'à dissolution de l'échantillon (note 2). Mettre le bécher dans un bain-marie et chauffer la solution jusqu'à siccité. Laver les parois du bécher avec environ 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, évaporer encore une fois la solution jusqu'à siccité, puis relaver les parois et évaporer de nouveau jusqu'à siccité. Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique à 7,75 M dans le bécher et, s'il y a lieu, réchauffer la solution afin de dissoudre les sels. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de 50 mL, tout en lavant le bécher avec de l'acide chlorhydrique à 7,75 M tiré d'un flacon-laveur en plastique. Diluer la solution jusqu'au plein volume avec cette même solution d'acide.

Verser une partie aliquote de 10 à 25 mL de la solution résultante (note 3) dans un entonnoir à séparation de 125 mL marqué à 25 mL et, s'il y a lieu, diluer la solution jusqu'au trait avec de l'acide chlorhydrique à 7,75 M. Ajouter 30 mL d'éther d'isopropyle, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre que les couches se séparent, puis drainer la phase aqueuse inférieure dans un deuxième entonnoir à séparation de 125 mL. Laver la tige du premier entonnoir avec de l'acide chlorhydrique à 7,75 M et recueillir les eaux de lavage dans le deuxième entonnoir. Laver deux fois la phase d'éther en l'agitant pendant environ 30 secondes chaque fois avec des portions de 10 mL d'acide chlorhydrique à 7,75 M et recueillir les eaux de lavage dans le deuxième entonnoir. Ajouter 20 mL d'éther d'isopropyle dans le deuxième entonnoir et extraire de nouveau la solution en l'agitant pendant 1 minute. Attendre que les couches se séparent, puis drainer et jeter la phase aqueuse. Ajouter le deuxieme extrait au premier. Laver deux fois le deuxième entonnoir avec des portions de 10 mL d'éther d'isopropyle et ajouter les eaux de lavage dans l'entonnoir contenant les extraits combinés. Laver l'extrait réusltant à deux reprises comme il est indiqué ci-dessus avec des portions de 10 mL d'acide chlorhydrique à 7,75 M et jeter les eaux de lavage. Ajouter 15 mL d'eau à l'extrait, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 30 secondes. Attendre que les couches se séparent, puis drainer la phase aqueuse dans un bécher de 100 mL et laver la tige de l'entonnoir avec de l'eau. Agiter deux autres fois la phase d'éther de la même façon avec des portions de 10 mL d'eau et ajouter les eaux de lavage dans le bécher. Laver chaque fois la tige de l'entonnoir avec de l'eau.

Chauffer les solutions échantillon et à blanc résultantes dans un bain-marie afin d'élimi-

ner l'éther résiduaire, puis les évaporer jusqu'à environ 40 mL (note 4). Ajouter 1 mL d'acide chlorhydrique concentré à chaque solution, les transvider dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer jusqu'à environ 75 mL avec de l'eau. Ajouter 5 mL de la solution de persulfate d'ammonium à 5% et procéder à la formation du complexe thiocyanate-fer et à la mesure subséquente de l'absorbance comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant des cellules de 10 ou de 50 mm selon le cas. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en fer de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

NOTES

1. La solution de thiocyanate de sodium ne doit être ajoutée qu'à une solution à la fois et l'absorbance de la solution doit être mesurée dans l'espace de quelques minutes parce que la couleur de la solution, due au complexe de thiocyanate ferrique, s'estompe au repos. Ceci est dû à la réduction du fer trivalent par le thiocyanate ou ses produits de décomposition. Le persulfate d'ammonium réduit le taux de réduction (3).
2. En général, environ 20 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% suffisent à la décomposition de 1 g d'échantillon. Si on ne peut obtenir une décomposition complète par cette méthode, ajouter 1 ou 2 mL d'acide nitrique concentré.
3. La partie aliquote de la solution échantillon ne doit pas contenir plus de 500 µg de fer parce que la solution globale obtenue après extraction est utilisée pour la formation du complexe. Au besoin, la solution finale peut être diluée jusqu'à un volume approprié avec de l'eau, de façon à obtenir une partie aliquote convenant à la détermination de la teneur en fer.
4. À ce stade-ci, la teneur en fer peut également être déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à 248,3 nm dans une flamme air-acétylène. La méthode de dosage par spectrophotométrie avec orthophénanthroline n'est pas recommandée si l'échantillon contient une quantité considérable d'étain parce que l'étain coextrait peut fausser les résultats (1).

EXACTITUDE

Voir tableau 11, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le fer dans des métaux et alliages au nickel.

RÉFÉRENCES

1. LaRochelle, A.E., Penner (Donaldson), E.M., McMaster, C.H. et Inman, W.R., "Determination of copper, zinc, iron, nickel, tin and lead in spectrographic standard samples of brasses for the National Bureau of Standards, Washington, D.C.", Mineral Sciences Division Test Report, AC-62-18, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1962.

2. Idem., "Analysis of brasses, bronzes and gilding metal for the National Bureau of Standards, Washington, D.C.", Mineral Sciences Division Test Report, AC-63-92, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1963.

3. Sandell, E.B., "Colorimetric determination of traces of metals", (3e éd.), New York, Interscience, pp. 524-530, 1959.

4. Morrison, G.H. et Freiser, H., "Solvent extraction in analytical chemistry", New York, Wiley, pp. 127-130, 1957.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU MANGANÈSE DANS LES MÉTAUX AU MOLYBDÈNE ET AU TUNGSTÈNE DE GRANDE PURETÉ À L'AIDE DE PAN

PRINCIPE

Le molybdène et le tungstène sont séparés du manganèse par extraction au chloroforme et par extraction au chloroforme et à l'alcool isoamylique de leurs complexes de cupferron en milieux d'acide sulfurique à 5 et 17%, respectivement. La teneur en manganèse est déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 562 nm, du complexe rouge de manganèse-II et de pyridylazonaphtol (PAN), après extraction du complexe dans du chloroforme en milieu ammoniacal (pH 9,2) de tartrate d'ammonium, de cyanure de potassium et d'hydrochlorure d'hydroxylamine. À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $4{,}80 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

INTERFÉRENCES

De nombreux éléments, dont le bismuth, le cadmium, le cuivre-II, l'étain-IV, le cobalt, le plomb, le fer-II, le fer-III, le nickel, le zinc et le vanadium-V, forment des complexes colorés extractibles avec du PAN (2). Dans cette méthode, d'importantes quantités de molybdène et de tungstène, une certaine quantité de cuivre et de fer et n'importe quelle quantité de vanadium, d'étain, de niobium, de tantale, de zirconium, de titane et d'antimoine-III sont séparés du manganèse avant complexage en extrayant leurs complexes de cupferron en milieu d'acide sulfurique (3). Toute interférence du nickel et du cadmium est évitée en les complexant avec du cyanure de potassium avant la formation et l'extraction du complexe manganèse-PAN. Jusqu'à 1 mg respectivement de nickel, de cuivre-II, de cadmium, de phosphore-V, de chrome-III, de vanadium-V, d'aluminium, de zirconium, de fer-III, d'arsenic-V, d'antimoine-III d'antimoine-V, d'étain-IV, de titane-IV et de bismuth peuvent être présents dans la partie aliquote prélevée aux fins d'analyse sans fausser les résultats. Par contre, plus de 50 µg de zinc, 100 µg de plomb ou 500 µg de cobalt sont nuisibles (1).

La présence d'hydrochlorure d'hydroxylamine durant le complexage évite les erreurs dues à l'oxydation à l'air du manganèse en milieu ammoniacal (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0002 à 0,12% environ de manganèse, de même qu'aux matières ayant de plus fortes concentrations pourvu que de petits échantillons soient prélevés.

MATÉRIEL

ENTONNOIRS À SÉPARATION EN POLYPROPYLÈNE. 500 mL, genre piriforme.

MINUTERIE.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE MANGANÈSE, 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de manganèse pur dans 10 mL d'acide sulfurique à 50% et diluer la solution jusqu'à 500 mL avec de l'eau (note 1). Préparer une solution de 2 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution-mère jusqu'à 500 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE PAN, 0,1% m/V dans de l'alcool éthylique.

SOLUTION TAMPON. Dissoudre 10 g de chlorure d'ammonium dans de l'eau et ajouter 100 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré. Dissoudre 1,200 g de cyanure de potassium dans la solution résultante, la diluer jusqu'à 200 mL avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM, 10% m/V.

SOLUTION D'HYDROCHLORURE D'HYDROXYLAMINE, 20% m/V. À préparer fraîchement tous les jours.

SOLUTION DE CUPFERRON, 9% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins et filtrer s'il y a lieu.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 50% V/V.

EAU, désionisée. Préparer en passant de l'eau à travers une colonne de résine Dowex 50W-X8.

CHLOROFORME. Degré réactif.

ALCOOL ISO-AMYLIQUE. Degré réactif.

SOLUTION DE CHLOROFORME ET D'ALCOOL ISO-AMYLIQUE, 66 et 34% V/V, respectivement.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 1 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 10% dans sept entonnoirs à séparation de 60 mL (note 2) marqués à 25 mL, puis ajouter à la burette dans les six premiers entonnoirs 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mL, respectivement, de la solution titrée de manganèse diluée à 2 µg/mL. Le contenu du dernier entonnoir constitue le blanc. Ajouter 5 mL de la solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine à 20% dans chaque entonnoir et diluer les solutions résultantes jusqu'à 25 mL avec de l'eau (note 3). Ajouter 5 mL de la solution tampon et 3 mL de la solution de PAN à 0,1% à la solution ayant la plus faible teneur en manganèse, tout en mélangeant bien la solution après chaque addition (note 4). Attendre 45 secondes exactement (note 5), puis ajouter rapidement à la pipette 10 mL de chloroforme, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 2 minutes. Attendre environ 3 minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter la phase aqueuse (note 6). Drainer l'extrait dans un tube centrifugeur sec de 15 mL et boucher le tube à l'aide d'un bouchon en liège. Procéder de la même façon à la formation et à l'extraction du complexe de manganèse dans chaque solution restante. Centrifuger chaque extrait de manganèse et de PAN pendant 30 secondes, puis mesurer l'absorbance de chaque extrait (note 7) à 562 nm contre l'extrait du blanc comme solution de référence, en utilisant des cellules de 10 mm. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en manganèse par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Métaux au molybdène

Mettre 0,5 g de l'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL et ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50%. Couvrir le bécher et ajouter 2 mL respectivement d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés. Chauffer le mélange jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer la solution en vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer de nouveau la solution en vapeurs trioxyde de soufre de afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir la solution, ajouter environ 50 mL d'eau et laver les parois du bécher avec de l'acide chlorhydrique à 50% tiré d'un flacon-laveur en plastique (note 8).

Refroidir la solution résultante jusqu'à 5 ou 10°C dans un bain de glace, puis la transvider dans un entonnoir à séparation en pyrex de 500 mL marqué à 100 mL et la diluer jusqu'au trait avec de l'eau froide (note 9). Ajouter 100 mL de la solution de cupferron à 9%, froide et fraîchement préparée, bien mélanger, puis ajouter 50 mL de chloroforme froid, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre que les couches se séparent, puis drainer et jeter la couche chloroformique. Répéter l'extraction en utilisant 20 mL de la solution de cupferron et 25 mL de chloroforme, puis extraire la solution trois autres fois ou plus en utilisant des portions de 10 mL de chloroforme et en agitant pendant 1 minute chaque fois jusqu'à ce que la couche de matières organiques devienne incolore. Jeter chaque extrait.

Transvider la phase aqueuse dans un bécher de 400 mL, la chauffer à feu doux afin

d'éliminer le chloroforme résiduaire, puis évaporer la solution jusqu'à environ 25 mL. Couvrir le bécher, ajouter 20 mL respectivement d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés, chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter environ 10 mL d'eau, laver les parois du bécher avec de l'acide chlorhydrique à 50% (note 8) et évaporer la solution jusqu'à siccité (note 10). Refroidir le bécher, laver les parois avec de l'acide chlorhydrique à 50% et évaporer de nouveau la solution jusqu'à siccité (note 11). Ajouter 5 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 10%, 1 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL d'eau aux résidus et chauffer la solution à feu doux jusqu'à ce qu'elle devienne claire. Diluer la solution résultante jusqu'à environ 35 mL avec de l'eau, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 3,5 ± 0,2 (note 12) avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

Verser des parties aliquotes identiques de 2 à 20 mL des solutions échantillon et à blanc dans des entonnoirs à séparation de 60 mL, diluer les solutions jusqu'à environ 25 mL avec de l'eau et procéder au complexage et à l'extraction subséquente du complexe comme il est indiqué ci-dessus. Mesurer l'absorbance de l'extrait des solutions échantillon contre l'extrait du blanc et déterminer la teneur en manganèse de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Métaux au tungstène

Après décomposition de 0,5 g de l'échantillon pulvérisé, élimination de l'acide nitrique avec de l'acide formique et évaporation de la solution jusqu'à environ 5 mL comme il est indiqué dans la méthode de dosage du cuivre par spectrophotométrie à l'aide de bathocuproène (p. 52), ajouter 1 mL d'acide fluorhydrique concentré et 70 mL d'acide sulfurique à 50% (note 13) à la solution résultante. Laver les parois du bécher avec de l'acide chlorhydrique à 50% (note 8) et, s'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux jusqu'à ce qu'elle devienne claire. Refroidir la solution jusqu'à 5 ou 10°C dans un bain de glace et la transvider dans un entonnoir à séparation en polypropylène de 500 mL marqué à 100 mL. Diluer la solution jusqu'au trait avec de l'eau froide, puis procéder à l'extraction du cupferrate de tungstène comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant dans l'ordre des portions de 100, 50, 25 et (trois fois) 15 mL de la solution froide de chloroforme à 66% et d'alcool isoamylique à 34% (note 14) au lieu de chloroforme. Drainer la phase aqueuse dans un bécher en Téflon de 400 mL, l'évaporer jusqu'à environ 150 mL (note 15), puis refroidir la solution dans un bain de glace, couvrir le bécher et ajouter 20 mL respectivement d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés. Laisser reposer la solution à la température ambiante jusqu'à ce que la plupart des matières organiques soient décomposées, puis chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter environ 10 mL d'eau et laver les parois du bécher avec de l'acide chlorhydrique à 50%. Transvider la solution dans un bécher en pyrex de 250 mL et l'évaporer jusqu'à siccité (note 10). Refroidir le bécher, laver les parois avec de l'acide chlorhydrique à 50% et évaporer encore une fois la solution jusqu'à siccité, puis ajouter les volumes recommandés ci-dessus de solution de tartrate d'ammonium à 10%, d'eau et d'acide chlorhydrique concentré. Procéder au réglage du pH, à l'extraction et au dosage du manganèse comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. De l'eau désionisée doit être utilisée pour préparer tous les réactifs, de même qu'au cours de la préparation des échantillons et de l'exécution des étapes subséquentes.
2. La tige de chaque entonnoir doit être lavée avec de l'alcool éthylique afin d'éliminer l'eau.

3. Le volume de la phase aqueuse avant extraction doit être maintenu relativement constant afin d'empêcher que l'extrait ne change de volume sous l'effet de la solubilité du chloroforme dans l'eau (10 g/L à 15°C).
4. Le complexe manganèse-PAN est instable dans les solutions contenant des ions de cyanure et de tartrate. Il faut donc traiter une solution à la fois et commencer à extraire le complexe dans les 45 à 60 secondes (note 5) qui suivent l'addition de la solution de PAN.
5. La minuterie doit être mise en marche dès qu'on commence à ajouter la solution de PAN.
6. De bas résultats seront obtenus si la phase aqueuse reste en contact avec la phase organique.
7. L'absorbance de l'extrait chloroformique du complexe manganèse-PAN reste constante pendant quelques heures au moins. Elle commence à baisser légèrement après 24 heures.
8. D'infimes quantités de bioxyde de soufre, invisibles à l'oeil nu, sont formées lorsque les solutions d'acide sulfurique de manganèse-II sont évaporées à siccité. De bas résultats seront obtenus si le bioxyde qui adhère aux parois du bécher n'est pas dissous avec de l'acide chlorhydrique à 50%.
9. L'eau, la solution de cupferron et le chloroforme doivent également être refroidis dans un bain de glace.
10. S'il existe encore des matières organiques, comme l'indiquera la présence de sels jaunes ou bruns, ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50% et répéter le traitement à l'acide nitrique et chlorhydrique, puis évaporer de nouveau la solution jusqu'à siccité.
11. À ce stade-ci, il est probable que la teneur en manganèse, en nickel et en cobalt, selon les quantités présentes, puisse être déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique si les résidus sont dissous dans environ 1 mL d'acide chlorhydrique concentré et la solution dissoute jusqu'à un volume approprié avec de l'eau.
12. Après addition de 5 mL de la solution tampon dans une partie aliquote de la solution résultante, le pH de la solution durant l'extraction sera d'environ 9,2. Le complexe manganèse-PAN est complètement extrait en une seule étape dans 10 mL de chloroforme lorsque le pH se situe entre 8,8 et 9,6.
13. Une solution d'acide sulfurique d'environ 3 M est requise pour extraire le plus de tungstène possible, sous forme de cupferrate (4), dans de l'alcool iso-amylique (note 14). Donc, étant donné la grande quantité de solution de cupferron requise pour complexer le tungstène, la concentration initiale d'acide sulfurique dans la solution, après dilution à 100 mL avec de l'eau dans l'entonnoir à séparation, devrait être d'environ 6 M.
14. Le cupferrate de tungstène est relativement insoluble dans le chloroforme, mais il est soluble dans l'alcool iso-amylique. Étant donné que la densité du mélange de chloroforme et d'alcool iso-amylique est supérieure à 1, ce mélange est recommandé en tant qu'agent extracteur parce qu'il est plus facile à utiliser que l'alcool iso-amylique seul lorsque des extractions multiples sont requises.
15. La solution sera noire à cause de la grande quantité de matières organiques présentes.

EXACTITUDE

Voir tableau 12, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le manganèse dans des métaux au niobium et au tantale de grande pureté. Il est probable qu'elle soit aussi applicable aux métaux au titane et au zirconium de grande pureté.

RÉFÉRENCES

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R., "Determination of manganese in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals with PAN", Talanta, n° 13, pp. 489-497, 1966.

2. De, A.K., Khopcar, S.M. et Chalmers, R.A., "Solvent extraction of metals", New York, Van Nostrand Reinhold, pp.120-122, 1970.

3. Idem., Ibid., pp. 104-107, 1970.

4. Allen, S.H. et Hamilton, M.B., "The estimation of molybdenum and of tungsten by dithiol", Anal Chem Acta, nº 7, pp. 483-493, 1952.

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DU MOLYBDÈNE DANS LE FER ET L'ACIER APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DE LA α-BENZOÏNOXIME OU PAR EXTRACTION DE LA α-BENZOÏNOXIME ET DU XANTHATE

PRINCIPE

Le molybdène est séparé des éléments matriciels par extraction au chloroforme de son complexe de α-benzoïnoxime en milieu d'acide chlorhydrique à 1,75 M et d'acide tartrique à 0,13 M. S'il y a lieu, il est ensuite séparé du tungstène coextrait par extraction au chloroforme sous forme de xanthate en milieu d'acide chlorhydrique à 1,5 M et d'acide tartrique à 0,13 M, après ré-extraction du molybdène et du tungstène en agitant la phase chloroformique dans de l'hydroxyde d'ammonium concentré. La teneur en molybdène est alors déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique, à 313,3 nm, dans une flamme air-acétylène fortement réductrice en milieu d'acide chlorhydrique à 15% contenant 1000 µg/mL d'aluminium comme chlorure (1).

INTERFÉRENCES

Le procédé d'extraction de la α-benzoïnoxime sépare le molybdène de nombreux éléments qui nuisent à son dosage dans des flammes oxyde-acétylène et air-acétylène (2,5). Seul le tungstène-VI (environ 50% de la quantité présente) et possiblement le palladium-II sont coextraits dans les conditions utilisées pour extraire le molybdène (1,6,7). La coextraction du chrome-VI et du vanadium-V est évitée en les réduisant à un état d'oxydation inférieur avec du sulfate d'ammonium ferreux avant extraction (7). Bien que le niobium et le zirconium forment des complexes de α-benzoïnoxime qui sont partiellement extraits en milieu d'acide chlorhydrique dilué, le zirconium n'est pas coextrait en présence d'acide tartrique et le niobium forme un composé d'hydrolyse insoluble durant la décomposition de l'échantillon (1). Le palladium n'est habituellement pas présent dans le fer et l'acier.

La présence de plus d'environ 25 mg de tungstène durant l'extraction de la α-benzoïnoxime n'est pas recommandée parce qu'il faut alors plus d'acide tartrique pour le garder en solution, ce qui inhibe l'extraction du molybdène. De même, il ne doit pas y avoir plus de 1 g d'acide tartrique durant l'extraction du xanthate parce qu'il inhibe l'extraction du xanthate de molybdène. Des quantités modérées de tungsten, soit 100 µg/mL, suppriment l'absorbance du molybdène dans une flamme air-acétylène et peuvent également nuire en précipitant dans la solution finale. Toutefois, la quantité de tungstène qui est coextraite en tant que complexe de α-benzoïnoxime au niveau des 2 mg ne nuit pas à la détermination de la teneur en molybdène lorsque du chlorure d'aluminium est ajouté pour en enrayer l'effet et lorsque le volume de la solution finale est de 25 mL ou plus. Il peut y avoir précipitation du tungstène lorsque le volume est inférieur à cela. Toute interférence de l'acide chlorhydrique et de l'aluminium est évitée en maintenant les mêmes concentrations dans les solutions échantillon et à blanc (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,001 à 2,5% environ de molybdène, de même qu'aux matières ayant des concentrations plus élevées pourvu que de petits échantillons soient prélevés.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE MOLYBDÈNE, 1000 µg/mL. Dissoudre 1,5000 g de trioxyde de molybdène pur dans 50 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 2% et diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau. Préparer une solution de 100 µg/mL en diluant 25 mL de cette

solution-mère jusqu'à 250 mL avec de l'eau. Conserver les deux solutions dans des bouteilles en plastique.

SOLUTION D'ALUMINIUM, 1% m/V. Dissoudre 10 g d'aluminium en le chauffant à feu doux avec 400 mL d'acide chlorhydrique à 50%. Refroidir la solution et, s'il y a lieu, la filtrer à l'aide de papier Whatman n° 42 dans un flacon volumétrique de 1 L contenant 300 mL d'acide chlorhydrique concentré. Diluer la solution résultante jusqu'au plein volume avec de l'eau.

SOLUTION DE α-BENZOÏNOXIME, 0,2% m/V dans du chloroforme.

SOLUTION DE XANTHATE D'ÉTHYLE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE SULFATE D'AMMONIUM FERREUX, 10% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

EAU DE BROME.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, 20% m/V.

SOLUTION INDICATRICE À LA PHÉNOLPHTALÉINE, 0,2% m/V dans de l'alcool éthylique. À conserver dans une bouteille compte-gouttes.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 25% V/V.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM, 50% m/V.

ACIDE NITRIQUE, 50% V/V.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

À l'aide d'une burette, verser 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mL, respectivement, de la solution titrée de molybdène diluée à 100 µg/mL dans huit béchers de 100 mL. Ajouter environ 10 gouttes d'acide sulfurique à 50% dans chaque bécher et évaporer les solutions jusqu'à siccité. Laver les parois des béchers avec de l'eau et évaporer encore une fois les solutions jusqu'à siccité afin d'assurer l'élimination complète de l'acide sulfurique. Ajouter 1 mL d'hydroxyde d'ammonium à 25%, 1 goutte de la solution indicatrice à la phénolphtaléine à 0,2% et environ 5 mL d'eau dans chaque bécher et chauffer les solutions à feu doux jusqu'à ce qu'elles deviennent incolores. Refroidir les solutions, puis ajouter 10 mL respectivement d'acide chlorhydrique concentré et de solution d'aluminium à 1% et transvider les solutions résultantes dans des flacons volumétriques de 100 mL. Ajouter les mêmes volumes d'acide chlorhydrique concentré et de solution d'aluminium dans un flacon séparé; son contenu constitue la solution d'étalonnage zéro. Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 1).

MARCHES À SUIVRE

Teneur en tungstène: 2 mg ou moins

Mettre de 0,1 à 1 g de l'échantillon contenant jusqu'à environ 2,5 mg de molybdène (note 2) dans un bécher de 400 mL. Couvrir le bécher et ajouter 10 mL respectivement d'acide chlorhydrique concentré et d'acide nitrique à 50%. Chauffer le mélange à feu doux jusqu'à décomposition de l'échantillon, puis enlever le couvercle, ajouter 4 gouttes d'acide fluorhydrique concentré et évaporer la solution jusqu'à siccité dans un bain-marie. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 10 mL d'eau de brome (note 3) et évaporer encore une fois la solution jusqu'à siccité afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique.

Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré (note 4), 25 mL d'eau et 10 mL de la solution d'acide tartrique à 20% dans le bécher et, s'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. Ajouter de la solution d'hydroxyde de sodium à 50%, par portions de 0,5 mL, jusqu'à ce que la solution prenne une couleur d'acajou foncé, puis la laisser reposer pendant quelques minutes afin d'assurer la dissolution complète de tout trioxyde de tungstène

présent. Ajouter de l'acide chlorhydrique concentré, goutte à goutte, jusqu'à ce que la solution devienne acidique (c.-à-d. jaune clair), puis en ajouter 15 mL en excès et, s'il y a lieu, filtrer la solution résultante à l'aide de papier Whatman n° 40 dans un entonnoir à séparation de 250 mL marqué à 100 mL. Laver le bécher et le papier trois fois chacun avec un peu d'eau, puis jeter le papier et les résidus. Ajouter 5 mL de la solution de sulfate d'ammonium ferreux à 10%, fraîchement préparée, dans l'entonnoir, diluer jusqu'à 100 mL avec de l'eau et bien mélanger. Ajouter 15 mL de la solution de chloroforme et de α-benzoïnoxime à 0,2%, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent (notes 5 et 6), puis drainer la phase chloroformique dans un bécher de 150 mL. Extraire la phase aqueuse trois autres fois de la même façon avec des portions de 15 mL de la solution de chloroforme et de α-benzoïnoxime et ajouter les extraits dans le bécher contenant le premier extrait.

Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% aux extraits combinés et chauffer le mélange dans un bain-marie afin d'éliminer le chloroforme. Ajouter 3 mL d'acide perchlorique concentré et 2 mL d'acide sulfurique à 50%, couvrir le bécher et chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à siccité. Refroidir la solution, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer encore une fois jusqu'à siccité afin d'assurer l'élimination complète de l'acide sulfurique (note 7). Ajouter 1 mL d'hydroxyde d'ammonium à 25% (note 8), 1 goutte de la solution indicatrice à la phénolphtaléine à 0,2% et environ 3 mL d'eau, puis chauffer la solution à feu doux jusqu'à ce qu'elle devienne incolore (note 9). Selon la teneur prévue en molybdène, ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour en avoir 1 mL par 10 mL de solution finale, puis ajouter le même volume de solution d'aluminium à 1%. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de dimensions appropriées (10 à 100 mL) et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 313,3 nm dans une flamme air-acétylène fortement réductrice (note 10). Déterminer la teneur en molybdène de la solution en comparant la valeur résultante à celles obtenues concurremment pour les solutions d'étalonnage dont la concentration en molybdène est légèrement inférieure et supérieure.

<u>Teneur en tungstène: entre 2 et 25 mg</u>

Recueillir les extraits de chloroforme et de α-benzoïnoxime (note 11) obtenus après extraction du molybdène comme il est indiqué ci-dessus dans un entonnoir à séparation de 125 mL (note 12), puis ajouter 10 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 4 minutes. Attendre environ 5 minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter la couche chloroformique. Dans l'ordre, ajouter 5 mL de la solution d'acide tartrique à 20%, 20 mL d'eau et 15 mL d'acide chlorhydrique concentré à la phase aqueuse. Chasser les vapeurs de chlorure d'ammonium hors de l'entonnoir et laisser refroidir la solution jusqu'à la température ambiante. Ajouter 2 mL de la solution fraîchement préparée de xanthate d'éthyle de potassium à 20% (note 13), fermer l'entonnoir et bien mélanger. Laisser reposer la solution pendant environ 1 minute pour permettre la formation du complexe mauve rougeâtre de xanthate de molybdène, puis ajouter 10 mL de chloroforme et agiter l'entonnoir pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un bécher de 150 mL. Extraire la phase aqueuse trois autres fois de la même façon avec des portions de 10, 5 et 5 mL de chloroforme et de 1, 0,5 et 0,5 mL de la solution de xanthate, respectivement (note 14). Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% aux extraits combinés et chauffer le mélange dans un bain-marie afin d'éliminer le chloroforme. Ajouter 3 mL d'acide perchlorique concentré et 2 mL d'acide sulfurique à 50% et procéder à l'évaporation de la solution jusqu'à siccité, à la dissolution des sels dans de l'hydroxyde d'ammonium à 25% (note 9) et à la détermination subséquente de la

teneur en molybdène comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Les solutions d'étalonnage doivent être fraîchement préparées chaque jour parce qu'elles sont instables au repos. Il est nécessaire d'évaporer les solutions de molybdène jusqu'à siccité en présence d'acide sulfurique afin que le molybdène contenu dans les solutions d'étalonnage soit présent sous la même forme ionique que dans la solution échantillon obtenue après oxydation de l'extrait de xanthate avec de l'acide nitrique. Ceci produit de l'acide sulfurique.
2. Dans le cas d'échantillons à haute teneur en molybdène, on peut prélever jusqu'à 1 g (d'une teneur en tungstène de 25 mg ou moins) si la solution obtenue après addition de 15 mL d'acide chlorhydrique concentré est diluée jusqu'à 100 mL avec de l'eau. Une partie aliquote convenable de la solution résultante - à laquelle est ajouté le volume recommandé de sulfate d'ammonium ferreux - peut par la suite être diluée jusqu'à environ 100 mL dans un entonnoir à séparation avec la solution d'acide chlorhydrique à 15% et d'acide nitrique à 2% avant l'extraction de la α-benzoïnoxime.
3. L'eau de brome est ajoutée afin d'assurer que tout le molybdène soit présent à l'état hexavalent requis pour son extraction avec la α-benzoïnoxime.
4. En l'absence de tungstène, ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et 10 mL de la solution d'acide tartrique à 20%. S'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels, puis procéder à la filtration, au besoin, et à l'extraction subséquente du molybdène.
5. Les complexes de α-benzoïnoxime du molybdène et du tungstène ne sont pas tellement solubles dans le chloroforme. Par conséquent, en présence d'infimes quantités de ces éléments (en milligrammes), la phase de chloroforme sera trouble ou contiendra des matières floculantes blanches. Ceci ne nuit pas à la séparation quantitative du molybdène.
6. Si la teneur en molybdène de l'échantillon est à ce point faible qu'il faut diluer la solution finale jusqu'à 10 mL avant d'en déterminer la teneur, la quantité de tungstène coextrait au niveau des 2 mg peut nuire en précipitant dans la solution finale. Dans ce cas, il est recommandé que le molybdène soit ré-extrait de la phase chloroformique et séparé du tungstène coextrait par extraction du xanthate comme il est indiqué par la suite.
7. Si la teneur en tungstène de l'échantillon n'est pas connue, sa présence sera indiquée à ce stade-ci (voir également note 11) par l'apparition de trioxyde de tungstène jaune et insoluble. S'il y en a en quantité considérable, ajouter 0,5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer encore une fois la solution jusqu'à siccité. Ajouter environ 25 mL d'eau, 5 mL de la solution d'acide tartrique à 20% et 1 goutte de la solution indicatrice à la phénolphtaléine à 0,2%, puis ajouter goutte à goutte suffisamment de solution d'hydroxyde de sodium à 50% pour rendre la solution alcaline. Ajouter goutte à goutte suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour rendre la solution acidique, puis en ajouter 6 mL en excès et transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL marqué à 50 mL. Diluer la solution résultante jusqu'au trait avec de l'eau et procéder à la séparation du molybdène par extraction sous forme de xanthate.
8. L'hydroxyde d'ammonium est requis pour convertir le tungstène en tungstate d'ammonium soluble.
9. Une teneur de 10 à 400 µg environ de molybdène peut être déterminée par spectrophotométrie à ce stade-ci selon la méthode au thiocyanate. S'il y a plus de 400 µg de molybdène, transvider la solution dans un flacon volumétrique de 50 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Utiliser une partie aliquote

convenable (jusqu'à 20 mL) de la solution résultante pour déterminer la teneur en molybdène.

10. Une flamme air-acétylène fortement réductrice (très lumineuse, riche en combustible) est requise pour obtenir la plus grande sensibilité possible au molybdène. La hauteur à laquelle le faisceau de la lampe à cathode creuse passe à travers la flamme est également très importante (2,5). Ainsi, après avoir établi tous les paramètres instrumentaux, il faut régler le débit d'acétylène et la hauteur du brûleur de façon à obtenir le maximum d'absorbance pendant qu'une solution contenant du molybdène est aspirée dans la flamme. Une dilatation d'environ cinq fois la valeur de l'échelle est recommandée pour la détermination d'environ 3 µg/mL ou moins de molybdène.
11. Si l'échantillon contient une quantité considérable de tungstène, le quatrième extrait restera trouble.
12. Après lavage, l'entonnoir à séparation doit être entièrement drainé pour empêcher la dilution de l'hydroxyde d'ammonium concentré utilisé pour la ré-extraction subséquente du molybdène.
13. La solution de xanthate doit être ajoutée à l'aide d'une pipette avec ampoule à succion ou compte-gouttes gradué, et l'extraction doit se faire sous une hotte aspirante. L'exposition prolongée aux vapeurs de xanthate peut produire une réaction allergique.
14. En règle générale, une extraction en quatre étapes avec un volume total de 4 mL de solution de xanthate d'éthyle de potassium à 20% suffit à séparer jusqu'à 2,5 mg de molybdène. Toutefois, si la phase aqueuse est encore rose après la quatrième addition de xanthate, continuer à extraire en utilisant des portions de 5 mL de chloroforme et de 0,5 mL de xanthate chaque fois, jusqu'à ce que les phases aqueuse et chloroformique deviennent incolores.

EXACTITUDE

Voir tableau 13, annexe A.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of molybdenum in ores, iron and steel by atomic-absorption spectrophotometry after separation by α-benzoïnoxime extraction or further xanthate extraction", Talanta, n° 27, pp. 79-84, 1970.

2. David, D.J., "The determination of molybdenum by atomic-absorption spectrophotometry", Analyst, n° 86, pp. 730-740, 1961.

3. Mostyn, R.A. et Cunningham, A.P., "Determination of molybdenum in ferrous alloys by atomic absorption spectrometry", Anal Chem, n° 38, pp. 121-123, 1966.

4. Ramakrishna, T.V., West, P.W. et Robinson, J.W., "The determination of molybdenum by atomic absorption spectroscopy", Anal Chim Acta, n° 44, pp. 437-439, 1969.

5. Purushottam, A., Naidu, P.P. et Lal, S.S., "Determination of molybdenum by atomic absorption spectrophotometry", Talanta, n° 19, pp. 1193-1198, 1972.

6. Wish, L., "Quantitative radiochemical determination of molybdenum-99 by solvent extraction", Anal Chem, n° 34, pp. 625-627, 1962.

7. Peng, P.Y. et Sandell, E.B., "Simultaneous spectrophotometric determination of tungsten and molybdenum with thiocyanate after α-benzoïnoxime extraction", Anal Chim Acta, n° 29, pp. 325-334, 1963.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU NICKEL DANS LES MÉTAUX AU MOLYBDÈNE ET AU TUNGSTÈNE DE GRANDE PURETÉ PAR EXTRACTION AU CHLOROFORME DU COMPLEXE DE NICKEL-II ET DE DIMÉTHYLGLYOXIME

PRINCIPE

Le nickel est séparé des éléments matriciels par extraction au chloroforme du complexe de nickel-II et de diméthylglyoxime, à pH de 6,0 à 6,5, en milieu de tartrate d'ammonium et d'acide borique. Il est ensuite dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance de l'extrait jaune, à 370 nm (1). À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de 3,43 x 10^2 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

INTERFÉRENCES

Le bismuth, le fer-II, le cobalt-II, le cuivre-II, le palladium-II, le platine-II et l'or-III forment des complexes colorés de diméthylglyoxime qui sont partiellement solubles dans le chloroforme (2). Toutefois, le fer est oxydé en fer-III au cours de la décomposition de l'échantillon, et le bismuth est complexé avec de l'acide tartrique, l'empêchant ainsi de réagir avec la diméthylglyoxime (1). Le palladium, le platine et l'or ne sont généralement pas présents dans les métaux au molybdène et au tungstène. Toute interférence du cuivre et du cobalt coextraits, qui donnent une couleur brune à l'extrait, est éliminée en ré-extrayant les complexes de l'extrait à l'aide d'hydroxyde d'ammonium dilué (1).

Jusqu'à au moins 5 mg respectivement de cuivre, de cobalt, de chrome-III, de vanadium-V et de cadmium peuvent être présents dans la solution ou la partie aliquote prise aux fins d'extraction sans fausser les résultats (1). De même, d'importantes quantités de manganèse, de zinc, de magnésium, d'aluminium, de thorium, de zirconium, d'étain-IV, de tantale et de terres rares n'ont pas d'effets nuisibles (1,3).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0002 à 0,2% environ de nickel, de même qu'aux matières ayant des concentrations plus élevées pourvu que de petits échantillons soient prélevés.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE NICKEL, 0,5 mg/mL. Dissoudre 3,3647 g d'hexahydrate de sulfate d'ammonium de nickel [$NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$] dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 1 L. Préparer une solution de 10 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution-mère jusqu'à 250 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins (note 1).

SOLUTION DE DIMÉTHYLGLYOXIME, 1% m/V dans de l'alcool éthylique.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM, 25% m/V.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE, 5% m/V. Dissoudre 50 g de réactif dans environ 800 mL d'eau chaude. Refroidir la solution et la diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 2% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

ALCOOL ÉTHYLIQUE, 95%.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 2 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 25% dans cinq entonnoirs à séparation de 125 mL marqués à 100 mL, puis ajouter à la

burette dans les quatre derniers entonnoirs 2,5, 5, 7,5 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de nickel diluée à 10 µg/mL. Diluer chaque solution jusqu'à 100 mL avec de l'eau (note 2). Le contenu du premier entonnoir constitue le blanc. Ajouter 5 mL respectivement de la solution de diméthylglyoxime à 1% et de chloroforme dans chaque entonnoir, les fermer et les agiter pendant 2 minutes. Attendre environ 5 minutes pour que les couches se séparent, puis drainer l'extrait chloroformique dans un entonnoir à séparation de 60 mL (note 3). Extraire les solutions deux autres fois en les agitant pendant 1 minute avec 3 mL de chloroforme, puis pendant environ 30 secondes avec 1 mL de chloroforme. Ajouter 10 mL d'hydroxyde d'ammonium à 2% aux extraits combinés, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant environ 30 secondes (note 4). Attendre que les couches se séparent, puis drainer la couche chloroformique dans un flacon volumétrique sec de 25 mL. Laver la phase aqueuse en l'agitant pendant environ 30 secondes avec 1 mL de chloroforme et ajouter les eaux de lavage à l'extrait. Diluer chaque extrait résultant jusqu'au plein volume avec de l'alcool éthylique (note 5). Mesurer l'absorbance de chaque solution de diméthylglyoximate de nickel-II, à 370 nm, contre le blanc comme solution de référence, en utilisant des cellules de 50 mm (note 6). Tracer une courbe d'étalonnage indiquant, en microgrammes, la teneur en nickel par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Après décomposition de 0,25 à 0,5 g de l'échantillon pulvérisé (note 7) et addition de 20 mL de solution d'acide borique à 5% comme il est indiqué dans la méthode de dosage du cuivre par spectrophotométrie à l'aide de bathocuproène (p. 53), laisser reposer la solution pendant environ 20 minutes afin d'assurer le complexage complet de l'excédent d'acide fluorhydrique (note 8).

Si l'échantillon contient 100 µg ou moins de nickel, régler le pH des solutions échantillon et à blanc à 6,25 ± 0,25 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Transvider les solutions dans des entonnoirs à séparation de 125 mL, les diluer jusqu'à environ 100 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction du nickel comme il est indiqué ci-dessus. Mesurer l'absorbance de la solution échantillon contre le blanc et déterminer la teneur en nickel de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Si l'échantillon contient plus de 100 µg de nickel, transvider les solutions échantillon et à blanc dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Verser une partie aliquote identique (20 ou 50 mL) de chaque solution dans des béchers de 100 mL. Si des parties aliquotes de 50 mL sont prélevées, régler le pH de chaque solution à 6,25 ± 0,25 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Transvider les solutions résultantes dans des entonnoirs à séparation de 125 mL, les diluer jusqu'à environ 100 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction et à la détermination subséquente de la teneur en nickel des parties aliquotes comme il est indiqué ci-dessus. Si des parties aliquotes de 20 mL sont prélevées, ajouter 5 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 10% et 10 mL d'acide borique à 5% aux deux solutions (note 9), puis procéder au réglage du pH et à la détermination subséquente de la teneur en nickel comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Du nickel pur peut également servir à la préparation de la solution titrée. Dissoudre 0,1000 g de métal en le chauffant à feu doux avec environ 20 mL d'acide nitrique à 25%, puis ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50% et évaporer la solution jusqu'à siccité. Laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer encore une fois jusqu'à siccité afin d'assurer l'élimination complète de l'excédent d'acide. Dissoudre les sels dans de l'eau et diluer la solution résultante jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Si l'excédent d'acide n'est pas éliminé par évaporation, le pH des solutions utilisées aux fins d'étalonnage peut être trop bas (note 2) et le nickel peut ne pas être entièrement extrait.

2. Le pH de la solution résultante sera d'environ 6,5. Le nickel n'est pas entièrement extrait lorsque le pH est inférieur à 5,35.
3. La tige de l'entonnoir de 60 mL doit être lavée avec de l'alcool éthylique afin d'éliminer l'eau.
4. Au cours de l'étape qui suit, le cuivre et le cobalt coextraits sont éliminés par lavage. Toute interférence du cuivre (mais pas du cobalt) peut probablement être éliminée par complexage avec du thiosulfate de sodium et par extraction du nickel à pH de 6,5 selon la méthode utilisée pour le dosage des alliages à base de cuivre par extraction au chloroforme de la diméthylglyoxime (p. 76). Toutefois, l'auteur n'a pas vérifié si cette méthode convient pour éliminer toute interférence du cuivre durant l'extraction du nickel des solutions contenant du molybdène et du tungstène. La méthode ne serait pas applicable aux métaux au niobium parce que le nickel n'est pas entièrement extrait des solutions de niobium dont le pH est supérieur à 6,15.
5. La dilution des extraits combinés de chloroforme avec de l'alcool éthylique élimine toute turbidité causée par la rétention de petites gouttes d'eau dans la phase organique.
6. L'absorbance de la solution alcool éthylique-chloroforme du complexe nickel-diméthylglyoxime reste constante pendant au moins 24 heures.
7. Il n'est pas nécessaire d'éliminer l'acide nitrique en traitant la solution avec de l'acide formique comme il est indiqué dans le cas du cuivre.
8. Si la teneur en nickel ne peut être déterminée le même jour, laisser reposer la solution durant la nuit à ce stade-ci.
9. Les solutions d'acide borique et de tartrate d'ammonium sont ajoutées afin d'augmenter la teneur en sels de la solution avant extraction. Ceci facilite le réglage du pH de la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré à cause de l'effet tampon de ces réactifs.

EXACTITUDE

Voir tableau 14, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le nickel dans les métaux au tantale de grande pureté. Elle est aussi applicable aux métaux au niobium de grande pureté si le pH de la solution est réglé à 6,0 ± 0,1 avant extraction.

RÉFÉRENCES

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R., "Determination of nickel in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals by chloroform extraction of nickel (II)-dimethylglyoximate", Talanta, n° 10, pp. 997-1003, 1963.

2. Sandell, E.B., "Colorimetric determination of traces of metals" (3e éd.), New York, Interscience, pp. 665-681, 1959.

3. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R., "Determination of nickel by spectrophotometric measurement of the chloroform extract of nickel (II)-dimethylglyoximate - Application to brasses, bronzes, magnesium and aluminum metals and their alloys", Bulletin Division des sciences minérales, TB 49, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1963.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU NICKEL DANS LES MÉTAUX ET ALLIAGES AU CUIVRE, AU MAGNÉSIUM ET À L'ALUMINIUM PAR EXTRACTION AU CHLOROFORME DU COMPLEXE DE NICKEL-II ET DE DIMÉTHYLGLYOXIME

PRINCIPE

Le nickel est séparé des éléments matriciels par extraction au chloroforme du complexe de nickel-II et de diméthylglyoxime, à pH de 6,5, en milieu de tartrate d'ammonium contenant du thiosulfate de sodium comme agent complexant du cuivre et du zinc. Sa teneur est ensuite déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance de l'extrait jaune à 370 nm (1). À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $3,43 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

INTERFÉRENCES

Les éléments qui forment des complexes colorés de diméthylglyoxime partiellement solubles dans le chloroforme sont mentionnés dans la méthode de dosage par spectrophotométrie du nickel dans les métaux au molybdène et au tungstène (p. 72). Toute interférence de la part du fer et du bismuth est évitée comme il est indiqué dans la méthode susmentionnée. Le platine, le palladium et l'or ne sont généralement pas présents dans les alliages à base de cuivre, d'aluminium et de magnésium.

Jusqu'à environ 50 mg de cuivre-II n'ont pas d'effets nuisibles s'il y a complexage avec du thiosulfate de sodium à pH de 6,5. Le cuivre, en grandes quantités, est séparé du nickel par électrolyse. Le thiosulfate de sodium complexe également le plomb, le zinc, le cadmium et l'argent dans les conditions utilisées pour l'extraction du nickel (1). Toute interférence d'une quantité allant jusqu'à 25 mg de cobalt est éliminée en ré-extrayant le complexe brun de l'extrait chloroformique avec de l'hydroxyde d'ammonium dilué (2).

Jusqu'à au moins 500 mg respectivement de magnésium et d'aluminium, 125 mg de thorium, 100 mg de fer-III, de manganèse-II, de zinc, d'étain-IV, d'argent, de zirconium et de cadmium, 40 mg de cérium-IV, 10 mg de plomb et 5 mg de chrome-III et de vanadium-V peuvent être présents dans la solution ou la partie aliquote prise aux fins d'analyse sans nuire à la détermination de la teneur en nickel (1,2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0002 à 2% environ de nickel, de même qu'aux matières ayant des concentrations plus élevées pourvu que de petits échantillons soient prélevés.

MATÉRIEL

ÉLECTROLYSEUR AVEC AGITATEUR MAGNÉTIQUE.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE NICKEL, 10 µg/mL. Préparer la solution comme il est indiqué dans la méthode utilisée pour les métaux au molybdène et au tungstène (p. 72).

SOLUTION DE DIMÉTHYLGLYOXIME, 1% m/V dans de l'alcool éthylique.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM, 20% m/V.

SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM, 50% m/V. Dissoudre 250 g de réactif dans de l'eau chaude, puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE FER, 0,05% m/V. Dissoudre 0,25 g de fer pur dans 25 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution jusqu'à 500 mL avec de l'eau.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 10% V/V.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ACIDE NITRIQUE, 50% V/V.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 2% et 10% V/V.

COMPRIMÉS DE SULFAMATE D'AMMONIUM (1 g).

CHLOROFORME. Degré réactif.

ALCOOL ÉTHYLIQUE, 95%.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 5 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 25% dans cinq béchers de 150 mL, puis ajouter à la burette dans les quatre derniers béchers 2,5, 5, 7,5 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de nickel diluée à 10 µg/mL. Diluer le contenu de chaque bécher jusqu'à environ 50 mL avec de l'eau. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Ajouter 5 mL de la solution de thiosulfate de sodium à 50% à chaque solution résultante, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de chaque solution à 6,5 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 2%.

Transvider les solutions dans des entonnoirs à séparation de 125 mL (note 1) marqués à 100 mL et les diluer jusqu'au trait avec de l'eau. Ajouter 5 mL de chloroforme et 3 mL de la solution de diméthylglyoxime à 1% dans chaque entonnoir, puis les fermer et les agiter pendant 2 minutes. Attendre 5 minutes pour que les couches se séparent, puis drainer avec soin (note 2) l'extrait chloroformique dans un flacon volumétrique sec de 25 mL. Extraire les solutions deux autres fois en les agitant pendant 2 minutes avec 3 mL de chloroforme, puis pendant 30 secondes avec 2 mL de chloroforme. Diluer les extraits combinés jusqu'au plein volume avec de l'alcool éthylique (note 3). Mesurer l'absorbance de chaque solution chloroforme-alcool éthylique du complexe de diméthylglyoximate et de nickel-II à 370 nm contre le blanc comme solution de référence, en utilisant des cellules de 50 mm (note 4). Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en nickel par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

A - Cuivre, laiton et bronze (à faible teneur en silicium)

a) Teneur en nickel: 0,05 % ou moins

Mettre 0,5 g de l'échantillon dans un bécher à électrolyse de 300 mL, couvrir le bécher et ajouter 12 mL d'acide sulfurique à 50% et 9 mL d'acide nitrique à 50%. Après dissolution de l'échantillon, faire bouillir la solution à feu doux afin d'éliminer les oxydes d'azote (notes 5 et 6), puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à environ 180 mL avec de l'eau. Placer un aimant à revêtement de Téflon dans le bécher, puis brancher une cathode à toile de platine propre et une anode de platine propre à l'appareil à galvanoplastie. Descendre les électrodes dans la solution jusqu'à ce que la cathode soit entièrement submergée, puis couvrir le bécher au moyen d'une vitre de montre à fente et électrolyser la solution en appliquant un courant d'environ 2 A et un potentiel de 4 ou 5 V pendant environ 30 minutes. Ajouter un comprimé de sulfamate d'ammonium de 1 g afin de détruire les oxydes nitreux et continuer l'électrolyse pendant encore 15 minutes (note 7). Évaporer l'électrolyte résultant jusqu'à ce qu'il ne reste qu'environ 2 mL d'acide sulfurique (note 8), puis refroidir la solution, ajouter 20 mL d'eau et 5 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 20% et chauffer la solution jusqu'à ce qu'elle devienne claire (note 9). Si du sulfate de plomb est présent, filtrer la solution à l'aide de papier Whatman n° 42 dans un bécher de 150 mL et bien laver le bécher à électrolyse et le papier avec de l'eau. Jeter le papier et, s'il y a lieu, évaporer la solution jusqu'à environ 50 mL.

Si l'échantillon contient 100 µg ou moins de nickel, diluer les solutions échantillon et à blanc au besoin jusqu'à 50 mL avec de l'eau, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de chaque solution à 4,75 ± 0,25 (note 10) avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré et à 10% comme requis. Ajouter 10 mL de la solution de thiosul-

fate de sodium à 50% (note 11), bien mélanger les solutions et régler immédiatement le pH de chaque solution à 6,5 ± 0,1 (note 12) en utilisant successivement de l'hydroxyde d'ammonium concentré, à 10% et à 20% et, au besoin, de l'acide chlorhydrique concentré et à 10%. Transvider les solutions résultantes dans des entonnoirs à séparation de 125 mL, les diluer jusqu'à environ 100 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction du nickel comme il est indiqué ci-dessus (note 13). Mesurer l'absorbance de la solution échantillon contre le blanc et déterminer la teneur en nickel de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Si l'échantillon contient plus de 100 µg de nickel, transvider les solutions échantillon et à blanc dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Verser une partie aliquote identique de 20 à 50 mL de chaque solution dans des béchers de 150 mL. S'il y a lieu, diluer les solutions jusqu'à environ 50 mL avec de l'eau et procéder au réglage initial et final du pH, à l'extraction du nickel (note 13) et à la détermination subséquente de la teneur en nickel de la partie aliquote comme il est indiqué ci-dessus.

b) Teneur en nickel supérieure à 0,05 %

Après décomposition de 0,5 g de l'échantillon comme il est indiqué ci-dessus, faire bouillir la solution afin d'éliminer les oxydes d'azote, puis ajouter 5 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 20% et, s'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux jusqu'à ce qu'elle devienne claire (note 9). Si du sulfate de plomb est présent, filtrer la solution à l'aide de papier Whatman n° 42 dans un flacon volumétrique de dimensions appropriées (100-1000 mL) et laver le bécher et le papier avec soin avec de l'eau. Jeter le papier et diluer le filtrat jusqu'au plein volume avec de l'eau. Verser des parties aliquotes identiques de 10 à 50 mL des solutions échantillon et à blanc dans des béchers de 150 mL et procéder aux réglages du pH, à l'extraction du nickel et à la détermination subséquente de la teneur en nickel comme il est indiqué en A a) ci-dessus.

B - Bronze de silicium

Mettre 0,5 g de l'échantillon dans un bécher en Téflon de 250 mL et décomposer l'échantillon comme il est indiqué en A a) ci-dessus. Après élimination des oxydes d'azote, ajouter environ 1 mL d'acide fluorhydrique concentré (note 5) et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution et ajouter environ 25 mL d'eau. S'il y a moins de 0,05% de nickel, transvider la solution dans un bécher à électrolyse de 300 mL (note 14) et ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré. Diluer la solution jusqu'à environ 180 mL avec de l'eau et procéder à l'électrolyse et à la détermination subséquente de la teneur en nickel comme il est indiqué en A a) ci-dessus. S'il y a plus de 0,05% de nickel, ajouter 5 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 20% et procéder à la filtration de la solution, s'il y a lieu, et à la détermination de la teneur en nickel comme il est indiqué en A b) ci-dessus.

C - Métaux et alliages au magnésium

Mettre 0,5 g de l'échantillon dans un bécher de 250 mL et ajouter 35 mL d'eau. Couvrir le bécher et ajouter lentement 5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Après dissolution de l'échantillon, ajouter 1 mL d'acide nitrique concentré et faire bouillir la solution à feu doux afin d'éliminer les oxydes d'azote. Refroidir la solution, ajouter 5 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 20% (note 15), puis selon la teneur prévue en nickel, procéder à son dosage comme il est indiqué en A a) ou A b) ci-dessus (note 16).

D - Métaux et alliages à l'aluminium

a) Teneur en silicium de 0,7% ou moins

Mettre 0,5 g de l'échantillon dans un bécher de 250 mL, ajouter 10 mL d'eau (note 17), puis couvrir le bécher et ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Après dissolution de l'échantillon, ajouter 1 mL d'acide nitrique concentré et faire bouillir la solution à feu doux afin d'éliminer les oxydes d'azote. Refroidir la solution, ajouter 20 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 20%, puis selon la teneur prévue en

nickel, procéder à son dosage comme il est indiqué en A a) ou A b) ci-dessus (note 16).

b) Teneur en silicium supérieure à 0,7%

Après décomposition de l'échantillon comme il est indiqué ci-dessus, ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50% et évaporer la solution avec soin jusqu'à siccité afin de déshydrater la silice. Ajouter 30 mL d'eau et 2 mL d'acide sulfurique à 50%, chauffer la solution jusqu'à ce qu'elle devienne claire, puis, à l'aide de papier Whatman n° 40 à pâte, filtrer la solution dans un bécher de 250 mL. Bien laver le bécher et le papier avec de l'eau chaude.

Mettre le papier contenant les résidus dans un creuset en platine de 100 mL, brûler le papier à basse température et mettre le feu aux résidus à environ 600°C. Refroidir le creuset et ajouter 5 mL d'eau, 2 mL d'acide sulfurique à 50% et environ 10 gouttes d'acide fluorhydrique concentré. Ajouter de l'acide nitrique goutte à goutte jusqu'à dissolution complète du silicium, puis évaporer la solution jusqu'à siccité. Ajouter environ 5 mL d'eau et 5 gouttes d'acide sulfurique à 50% aux résidus, puis ajouter la solution résultante au filtrat initial. Au besoin, selon la teneur prévue en nickel, évaporer la solution jusqu'à environ 20 mL, ajouter 20 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 20% et procéder comme il est indiqué en A a) ou A b) ci-dessus (note 16).

NOTES

1. La tige de chaque entonnoir doit être lavée avec de l'alcool éthylique afin d'éliminer l'eau.
2. Étant donné la haute teneur en sels de la phase aqueuse, il faut veiller à ce que l'extrait chloroformique n'en contienne pas. Ceci rendrait turbide la solution finale chloroforme-alcool éthylique du complexe de diméthylglyoximate et de nickel.
3. La dilution des extraits combinés de chloroforme avec de l'alcool éthylique enraye toute turbidité causée par la rétention de petites gouttes d'eau dans la phase organique.
4. L'absorbance de la solution de chloroforme-alcool éthylique du complexe de diméthylglyoximate de nickel reste constante pendant au moins 24 heures (2).
5. Si l'échantillon contient plus d'environ 5 mg d'étain, ajouter 10 mL respectivement d'acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés à ce stade-ci et évaporer la solution avec soin jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter environ 170 mL d'eau et 2 mL d'acide nitrique concentré et procéder comme il est indiqué. Ceci entraîne également la volatilisation de l'arsenic et de l'antimoine en bromures.
6. Si une petite quantité de matière noire est présente, évaporer la solution en vapeurs de trioxyde de soufre et procéder comme il est indiqué à la note 5.
7. L'élimination complète du cuivre et du plomb n'est pas nécessaire.
8. L'étain et le manganèse ne nuisent pas à l'extraction du nickel, mais peuvent subir une précipitation partielle en acide métastannique et en bioxyde de manganèse durant l'évaporation de l'électrolyte. Il y aura toutefois redissolution de tout le bioxyde de manganèse et d'environ 5 mg d'étain lorsque la solution sera évaporée en vapeurs de trioxyde de soufre. Le bioxyde de manganèse contenu dans l'électrolyte peut également être dissous par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.
9. Si la solution est trouble, ajouter 1 mL d'acide chlorhydrique concentré et continuer à la chauffer jusqu'à ce qu'elle devienne claire.
10. Pour complexer le zinc avec du thiosulfate de sodium et éviter sa précipitation en oxyde hydreux, il faut que le pH de la solution soit inférieur à 5,5 environ.
11. Dix mL de la solution de thiosulfate de sodium à 50% suffisent pour complexer 250 mg de zinc.
12. Le diméthylglyoximate de nickel-II est extrait à pH de 6,5 en raison de la stabilité du complexe de thiosulfate de cuivre à ce niveau.

Il est instable lorsque le pH est supérieur à 7.

13. Si l'échantillon contient du cobalt, le cobalt coextrait doit être éliminé des extraits combinés en agitant l'extrait obtenu avec de l'hydroxyde d'ammonium à 2% comme il est indiqué dans la méthode utilisée pour les métaux au molybdène et au tungstène (p. 73). Il faut toutefois ajouter suffisamment de solution de diméthylglyoxime pour qu'il y ait réaction avec le cobalt et excédent pour le nickel. En général, 4 mL suffisent par 5 mg de cobalt. La teneur en alcool de la solution, due à l'addition de diméthylglyoxime, ne doit pas dépasser 35% en volume (3).
14. S'il y a du sulfate de plomb, il faut l'éliminer par filtration.
15. Si l'échantillon contient une importante quantité d'aluminium, de thorium, de zirconium, de terres rares, d'étain ou de fer, il se peut qu'on ait besoin d'une plus grande quantité de tartrate d'ammonium pour complexer ces éléments.
16. L'addition de 5 mL au lieu de 10 mL de thiosulfate de sodium à 50% est recommandée dans le cas d'échantillons à basse teneur en cuivre et en zinc. Cette quantité suffit à complexer soit 50 mg de cuivre, soit environ 100 mg de zinc.
17. Dans le cas des métaux à l'aluminium de grande pureté, ajouter 10 mL de la solution de fer à 0,5% au lieu de l'eau. Ceci accélère la dissolution.

EXACTITUDE

Voir tableaux 15 et 16, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le nickel dans le fer et l'acier après modification des procédés de décomposition (4).

RÉFÉRENCES

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R., "Determination of nickel by spectrophotometric measurement of the chloroform extract of nickel (II) dimethylglyoximate - Application to brasses, bronzes, magnesium and aluminum metals and their alloys", Bulletin Division des sciences minérales TB 49, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1963.

2. Idem., "Determination of nickel in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals by chloroform extraction of nickel (II) dimethylglyoximate", Talanta, n° 10, pp. 997-1003, 1963.

3. Sandell, E.B., "Colorimetric determination of traces of metals" (3e éd.), New York, Interscience, p. 671, 1959.

4. Idem, p. 676.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU SÉLÉNIUM DANS LES MÉTAUX ET ALLIAGES AU CUIVRE AVEC DU DIAMINOBENZIDINE-3, 3' APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DU XANTHATE

PRINCIPE

Le sélénium est séparé des éléments matriciels par extraction au chloroforme du xanthate de sélénium-IV en milieu d'acide chlorhydrique à 4 M et d'acide sulfurique à 5 M. Sa teneur est ensuite déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 420 nm, du complexe jaune de diaminobenzidine-3,3' et de sélénium-IV après extraction du complexe dans du toluène, à pH de 6,6 à 6,9, en milieu d'acide éthylènediamine-tétracétique (EDTA) et d'acide tartrique (1).

INTERFÉRENCES

Jusqu'à environ 0,8 mg de cuivre au niveau des 200 mg environ et de petites quantités (en microgrammes) de fer, de nickel et de plomb sont coextraits en tant que complexes de xanthate d'éthyle dans les conditions utilisées pour l'extraction du xanthate de sélénium. Le xanthate de cuivre n'est pas tellement soluble dans le chloroforme et une partie du composé jaune soluble peut être retenue dans la phase chloroformique durant l'extraction, sans toutefois nuire à l'extraction du xanthate de sélénium. Aucun des éléments coextraits mentionnés ci-dessus ne nuit à la formation des complexes (1). Toute interférence du fer-III et du cuivre-II, qui oxydent la diaminobenzidine, est évitée en les complexant avec de l'acide EDTA avant complexage (2).

Le molybdène, le tellure-IV, l'or-III, le platine-IV et le palladium-II sont également partiellement coextraits en tant que xanthates (3), mais ils ne sont généralement pas présents dans les alliages à base de cuivre. Jusqu'à 30 mg de molybdène et 500 µg de tellure ne nuisent pas au complexage, mais 500 µg d'or ou de platine ont un effet nuisible en oxydant la diaminobenzidine, ce qui donne de bas résultats pour le sélénium. Le palladium (500 µg) donne également de bas résultats parce qu'il forme un précipité blanc qui émulsifie la phase de toluène. Toutefois, jusqu'à au moins 100 µg d'or et de platine et 50 µg de palladium ne nuisent pas à la détermination de la teneur en sélénium.

Jusqu'à au moins 500 mg de nickel, de zinc et de cuivre, 300 mg de molybdène, 50 mg de chrome, de bismuth et de manganèse, 25 mg de vanadium et 20 mg d'étain et d'arsenic peuvent être présents durant l'extraction sans fausser les résultats. Plus de 5 mg d'antimoine donnent de bas résultats parce que l'antimoine est en grande partie coextrait comme chlorocomplexe d'antimoine-V en milieu d'acide chlorhydrique à 4 M (3). Ceci résulte en la formation d'un composé insoluble lorsque l'extrait est traité à l'acide nitrique et perchlorique et la solution évaporée en vapeurs d'acide perchlorique pour éliminer l'acide nitrique (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0001 à 0,2% environ de sélénium.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE SÉLÉNIUM, 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de sélénium pur en le chauffant à feu doux avec 25 mL d'acide nitrique concentré, puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau. Préparer une solution de 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution-mère jusqu'à 100 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution selon les besoins.

SOLUTION DE TÉTRAHYDROCHLORURE DE DIAMINOBENZIDINE-3,3', 0,2% m/V. À préparer juste avant usage (note 1).

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET D'ACIDE SULFURIQUE, 4 et 5 M respectivement. Ajouter 280 mL d'acide sulfurique concentré (lentement et en brassant) dans environ 350 mL d'eau. Laisser refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, puis ajouter suffisamment de solution de permanganate de potassium à 0,5% pour oxyder toute impureté réductrice présente. Ajouter 340 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution jusqu'à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, 20% m/V.

SOLUTION DE SELS DE DISODIUM ET D'EDTA, 4% m/V.

ACIDE FORMIQUE, 10% V/V.

SOLUTION DE XANTHATE D'ÉTHYLE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 50% V/V.

ACIDE NITRIQUE, 50% V/V.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ACIDE PERCHLORIQUE, 5% V/V.

TOLUÈNE. Degré réactif.

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser 2 mL d'acide perchlorique concentré dans sept béchers de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les six derniers béchers 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de sélénium diluée à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. À l'exception du blanc, évaporer chaque solution jusqu'à l'apparition de vapeurs d'acide perchlorique (note 2), puis laver les parois des béchers avec de l'eau et évaporer les solutions jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique encore une fois afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir les solutions jusqu'à la température ambiante, puis ajouter 1 mL de la solution d'acide tartrique à 20%, 5 mL de la solution d'EDTA à 4% et 2 mL d'acide formique à 10% dans chaque bécher et diluer les solutions jusqu'à environ 25 mL avec de l'eau. À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de chaque solution à 1,25 ± 0,05 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50%. Ajouter 5 mL de la solution fraîchement préparée de diaminobenzidine-3,3' à 0,2%, bien mélanger les solutions et les laisser reposer pendant 45 minutes afin de compléter la formation des complexes. Régler le pH de chaque solution à 6,75 ± 0,15 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50% et de l'acide perchlorique à 5%, le cas échéant (note 3).

Transvider les solutions dans des entonnoirs à séparation de 125 mL marqués à 50 mL et les diluer jusqu'au trait avec de l'eau. À l'aide d'une pipette, ajouter 20 mL de toluène dans chaque entonnoir, puis fermer et agiter chacun d'eux pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter la phase aqueuse inférieure. Drainer les couches de toluène résultantes dans des tubes centrifugeurs secs de 40 mL et les centrifuger pendant 1 minute. Mesurer l'absorbance de l'extrait du blanc et celle des quatre extraits ayant la plus faible teneur en sélénium (note 4), à 420 nm, contre le toluène comme solution de référence, en utilisant des cellules de 40 mm. Mesurer l'absorbance de l'extrait du blanc et celle des cinq extraits ayant la plus forte teneur en sélénium de la même façon, en utilisant des cellules de 20 mm. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque extrait de sélénium et de diaminobenzidine-3,3' en soustrayant la valeur correspondante obtenue pour le blanc. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en sélénium par rapport à l'absorbance pour chaque série de mesures.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Mettre 0,5 g de l'échantillon (note 5) dans un bécher de 250 mL, puis couvrir le bécher et ajouter 20 mL d'acide nitrique à 50%. Après

dissolution de l'échantillon, ajouter 30 mL d'acide sulfurique à 50% et chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution avec soin jusqu'à l'apparition de vapeurs de trioxyde de soufre (note 6). Refroidir la solution, laver les parois du bécher avec de l'eau et, afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique, évaporer la solution encore une fois jusqu'à l'apparition de vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter 20 mL d'eau et 17 mL d'acide chlorhydrique concentré et faire bouillir la solution à feu doux pendant environ 5 minutes (note 7). Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante et, s'il y a lieu, la filtrer à l'aide de papier-filtre en fibre de verre (note 8) dans un entonnoir à séparation de 125 mL. Laver le bécher trois fois avec de l'acide chlorhydrique à 4 M et de l'acide sulfurique à 5 M tiré d'un flacon-laveur en plastique, puis laver le papier et les résidus quatre fois avec la même solution d'acides mélangés. Jeter le papier.

Ajouter 10 mL de chloroforme à la solution résultante, puis ajouter 1 mL de la solution fraîchement préparée de xanthate d'éthyle de potassium à 20% (note 9). Boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre au moins 5 minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un entonnoir à séparation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse deux autres fois de la même façon avec des portions de 10 mL de chloroforme et de 1 et 0,5 mL de xanthate, respectivement, puis la laver en l'agitant pendant environ 30 secondes avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 30 mL d'eau aux extraits combinés, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute (note 10). Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un bécher de 150 mL. Ajouter 5 mL de chloroforme et 0,5 mL de la solution de xanthate à la phase aqueuse, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Après séparation des couches, drainer la phase chloroformique dans le bécher contenant l'extrait initial. Laver la phase aqueuse deux fois en l'agitant pendant environ 30 secondes chaque fois avec environ 3 mL de chloroforme et ajouter les eaux de lavage dans le bécher contenant l'extrait. Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% et 2 mL d'acide perchlorique concentré à l'extrait résultant et chauffer le mélange dans un bain-marie afin d'éliminer le chloroforme. Couvrir le bécher, chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique (note 2). Refroidir la solution et laver les parois du bécher avec de l'eau. Évaporer encore une fois la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique, puis la refroidir jusqu'à la température ambiante.

Si l'échantillon contient 100 µg ou moins de sélénium, ajouter les volumes recommandés des solutions d'acide tartrique, formique et EDTA aux solutions échantillon et à blanc, puis procéder au réglage du pH (note 3), à la formation et à l'extraction du complexe diaminobenzidine-3,3' et sélénium-IV et à la mesure subséquente de l'absorbance comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant des cellules de 20 ou de 40 mm selon le cas. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour l'extrait de la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour l'extrait du blanc et déterminer la teneur en sélénium de l'extrait de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 100 µg de sélénium, ajouter 3 mL d'acide perchlorique concentré et 2,5 mL de la solution d'acide tartrique à 20% aux solutions échantillon et à blanc, puis les transvider dans des flacons volumétriques de dimensions appropriées (50 ou 100 mL) et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Verser une partie aliquote identique (jusqu'à 20 mL) de chaque solution dans des béchers de 100 mL et, s'il y a lieu, ajouter suffisamment d'acide perchlorique concentré et d'acide tartrique à 20% pour qu'il y en ait 2 et 1 mL, respectivement (note 11). Ajouter les volumes recommandés des solutions d'acide formique et

d'acide EDTA et procéder au réglage du pH, à la formation du complexe et à la détermination subséquente de la teneur en sélénium de la partie aliquote comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Une solution fraîchement préparée de diaminobenzidine-3,3' doit être utilisée pour la formation du complexe parce que les solutions aqueuses du réactif sont instables à la température ambiante et virent rapidement au rouge foncé après repos (2).
2. La fumigation ou l'évaporation prolongée de la solution jusqu'à siccité donnera de bas résultats pour le sélénium (4,5).
3. S'il y a précipitation de l'acide EDTA durant la période requise pour la formation du complexe, il sera difficile de régler le pH à 6,75 ± 0,15 tant que le précipité ne se sera pas dissous. Dans de tels cas, régler le pH de la solution à 7,25 ± 0,25 et faire tournoyer le bécher jusqu'à dissolution du précipité, puis régler le pH à la valeur recommandée avec de l'acide perchlorique à 5%.
4. L'absorbance de l'extrait de toluène du complexe sélénium-diaminobenzidine reste constante pendant au moins 24 heures (2).
5. Il n'est pas recommandé d'utiliser un échantillon plus gros à cause de la haute teneur en ions métalliques de la solution. Ceci pourrait résulter en la formation de sels de sulfate qui ne sont pas complètement solubles dans le milieu fortement acidique utilisé pour l'extraction du xanthate de sélénium.
6. La fumigation prolongée de la solution résulte en une perte considérable de sélénium par volatilisation. À ce stade-ci et par après, il faut interrompre l'évaporation de la solution dès qu'apparaissent les vapeurs de trioxyde de soufre. À souligner que c'est là la principale source d'erreur dans cette méthode.
7. Le fait d'amener la solution à ébullition assure que tout le sélénium est présent à l'état tétravalent requis pour son extraction sous forme de xanthate. Le sélénium-VI est réduit en sélénium-IV par l'ion de chlorure.
8. La filtration de la solution à l'aide de papier-filtre ordinaire n'est pas recommandée. La solution fortement acidique dissous assez de matière carboneuse pour réduire une certaine partie du sélénium à l'état élémentaire, particulièrement si on laisse reposer la solution pendant un certain temps avant extraction du xanthate de sélénium. Un peu de chlorure de plomb peut passer à travers le papier sans toutefois nuire à l'extraction du sélénium.
9. La solution de xanthate devrait être ajoutée à l'aide d'une pipette dotée d'une ampoule à succion ou à l'aide d'un compte-gouttes gradué, et l'extraction devrait être effectuée sous une hotte aspirante. L'exposition prolongée aux vapeurs de xanthate peut produire des réactions allergiques.
10. L'extrait est lavé avec de l'eau afin d'éliminer l'acide chlorhydrique coextrait. Si on ne le lave pas, une certaine quantité de sélénium sera perdue par volatilisation au cours de la partie subséquente du procédé.
11. Le piazosélénole de la diaminobenzidine-sélénium-IV n'est pas entièrement extrait sous forme de toluène dans les conditions proposées (2). Par conséquent, afin d'éviter toute erreur due aux différences de la teneur finale en sels de la phase aqueuse durant l'extraction, ce qui affecte le degré d'extraction, la solution échantillon devrait avoir à peu près la même concentration d'acide perchlorique et tartrique que les solutions utilisées aux fins d'étalonnage.

EXACTITUDE

Voir tableau 17, annexe A.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Spectrophotometric determination of selenium in concentrates and high-purity copper metal with 3,3'-diaminobenzidine after separation by xanthate extraction", Talanta, n° 24, pp. 441-445, 1977.

2. Cheng, K.L., "Determination of traces of selenium: 3,3'-diaminobenzidine as selenium (IV) organic reagent", Anal Chem, n° 28, pp. 1738-1742, 1956.

3. Donaldson, E.M., "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media", Talanta, n° 23, pp. 411-416, 1976.

4. Stanton, R.E. et MacDonald, A.J., "Determination of selenium in soils and sediments with 3,3'-diaminobenzidine", Analyst, n° 90, pp. 497-499, 1965.

5. Book, R., Jacob, D., Mohamed, F. et Frankenfeld, K., "Determination of traces of selenium", Z Anal Chem, n° 200, pp. 81-134, 1964.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU SILICIUM DANS LES MÉTAUX ET ALLIAGES AU CUIVRE PAR EXTRACTION À L'ALCOOL N-AMYLIQUE DE L'ACIDE α–SILICOMOLYBDIQUE

PRINCIPE

Le silicium est séparé des éléments matriciels par extraction à l'alcool n-amylique de l'acide α-silicomolybdique, formé à pH de 2 en chauffant l'acide β_2 en milieu d'acide sulfurique à 1,5 M. Sa teneur est ensuite déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance de l'extrait jaune à 350 nm (1).

INTERFÉRENCES

Le phosphore-V, l'arsenic-V et le germanium forment des complexes jaunes extractibles semblables de molybdate hétéropolaire dans les conditions utilisées pour la formation du complexe jaune d'acide α-silicomolybdique (2). Le germanium n'est généralement pas présent dans les métaux et alliages au cuivre, et toute interférence d'une quantité allant jusqu'à 500 µg de phosphore ou d'arsenic (mais pas les deux) est éliminée en réglant la concentration d'acide sulfurique de la solution à 1,5 M avant extraction du complexe de silicium; ceci détruit les complexes de phosphore et d'arsenic (1).

Le procédé d'extraction élimine toute interférence des ions colorés, à savoir le cuivre-II, le fer-III, le nickel et le cobalt. Jusqu'à au moins 300 µg respectivement de phosphore-V et d'arsenic-V, 200 µg de fer-III et 6 mg d'aluminium peuvent être présents dans la partie aliquote prise aux fins d'extraction sans nuire à la détermination de la teneur en silicium (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0003 à 0,04% de silicium, de même qu'aux matières ayant des concentrations plus élevées pourvu que de petits échantillons soient prélevés.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE SILICIUM, 0,2 mg/mL. Mettre 0,2139 g de bioxyde de silicium en poudre (séché à 110°C pendant 1 heure) dans un creuset en platine de 30 mL, ajouter 2 g de carbonate de soude et bien mélanger. Couvrir le creuset et faire fondre le mélange avec soin au-dessus d'un chalumeau pendant environ 10 minutes ou jusqu'à ce que la matière fondue devienne claire. Refroidir le creuset et le couvercle, puis les mettre dans un bécher en Téflon de 400 mL (note 1) contenant environ 200 mL d'eau. Chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre la matière fondue, puis retirer le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL, la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique. Préparer une solution de 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM, 8% m/V. Dissoudre 40 g de tétrahydrate de molybdate d'ammonium $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$ dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 500 mL. Conserver dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE, 5% m/V. Dissoudre 50 g de réactif dans environ 800 mL d'eau chaude. Refroidir la solution, la diluer jusqu'à 1 L avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, sans silice. Faire barboter du gaz ammoniac dans de l'eau distillée à l'intérieur d'une bouteille en plastique jusqu'à saturation de la solution (note 2).

ACIDE SULFURIQUE, 8, 40 et 50% V/V. À conserver dans des bouteilles en plastique.

ACIDE FLUORHYDRIQUE, 25% V/V. À conserver dans une bouteille en plastique (note 3).

ALCOOL N-AMYLIQUE. Degré réactif.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 4 mL d'acide sulfurique à 8% dans six béchers en Téflon ou en plastique de 100 mL (note 4), puis ajouter à la burette dans les cinq derniers béchers 1, 2,5, 5, 7,5 et 10 mL, respectivement, de la solution titrée de silicium diluée à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Ajouter 20 mL de la solution d'acide borique à 5% et 5 mL de la solution de molybdate d'ammonium à 8% dans chaque bécher et diluer les solutions jusqu'à environ 40 mL avec de l'eau. À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de chaque solution à 2,0 ± 0,2 avec de l'hydroxyde d'ammonium sans silice et diluer les solutions jusqu'à environ 50 mL avec de l'eau. Couvrir les béchers avec des couvercles en Téflon, chauffer les solutions dans un bain-marie maintenu à environ 100°C pendant 30 minutes, puis les refroidir jusqu'à la température ambiante dans un bain réfrigérant. Transvider les solutions résultantes dans des flacons volumétriques de 100 mL, les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau, bien mélanger et les transvider de nouveau dans leurs béchers initiaux en Téflon ou en plastique (note 5).

Verser une partie aliquote de 20 mL de chaque solution dans un entonnoir à séparation de 60 mL contenant 5 mL d'acide sulfurique à 40% et bien mélanger les solutions sans tarder (note 6). À l'aide d'une pipette, ajouter 10 mL d'alcool n-amylique dans chaque entonnoir, puis fermer chacun d'eux et les agiter pendant 2 minutes. Attendre environ 5 minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter la phase aqueuse inférieure. Laver chaque extrait en l'agitant pendant environ 1 minute avec 10 mL d'acide sulfurique à 8% (note 7), attendre que les couches se séparent, puis drainer et jeter la phase aqueuse. Drainer les extraits d'alcool n-amylique résultants dans des tubes centrifugeurs secs de 15 mL et les centrifuger pendant 1 minute. Mesurer l'absorbance de chaque extrait (note 8) à 350 nm (note 9) contre l'alcool n-amylique comme solution de référence, en utilisant des cellules de 20 mm (note 10). Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque extrait d'acide α- silicomolybdique en soustrayant celle obtenue pour l'extrait du blanc. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en silicium par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons (note 11).

Mettre de 0,5 à 1 g de l'échantillon dans un bécher en Téflon ou en plastique de 100 mL (note 4), ajouter 5 mL d'eau et 4 mL d'acide sulfurique à 50%, puis couvrir le bécher avec un couvercle en Téflon et ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré. Placer le bécher dans un bain-marie et chauffer la solution à feu doux pendant environ 1 heure afin de dissoudre l'échantillon et d'éliminer les oxydes d'azote. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, ajouter 2 mL d'acide fluorhydrique à 25% (note 12) et chauffer la solution dans un bain-marie maintenu entre 60 et 70°C pendant 30 minutes (note 13). Ajouter 20 mL de la solution d'acide borique à 5%, laisser reposer la solution pendant environ 15 minutes afin d'assurer le complexage complet de d'ammonium à 8%. Neutraliser une partie de l'excédent d'acide en ajoutant 2 ou 3 mL d'hydroxyde d'ammonium sans silice (note 14), puis procéder au réglage du pH, à la formation du complexe d'acide α-silicomolybdique et à la dilution subséquente de la solution jusqu'à 100 mL avec de l'eau.

Verser des parties aliquotes identiques de 10 à 20 mL des solutions échantillon et à blanc résultantes dans des entonnoirs à séparation de 60 mL contenant 5 mL d'acide sulfurique à 40%. S'il y a lieu, diluer les solutions jusqu'à environ 25 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction du complexe d'acide α-silicomolybdique et à la mesure subséquente de l'absorbance comme il est indiqué ci-dessus. Corriger la valeur d'ab-

sorbance obtenue pour l'extrait du blanc et déterminer la teneur en silicium de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

NOTES

1. Les béchers en Téflon ou en plastique utilisés pour dissoudre la matière fondue et les bouteilles en plastique utilisées pour conserver les solutions doivent être nettoyés avec de l'acide fluorhydrique dilué, puis lavés avec de l'eau pour empêcher toute contamination par la silice. Le matériel en verre peut être nettoyé avec de l'hydroxyde d'ammonium à 25%, puis lavé avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'eau.
2. La concentration de la solution peut être vérifiée en titrant une partie aliquote de 5 mL à l'aide d'acide chlorhydrique concentré (avec de la phénolphtaléine comme indicateur) et en comparant le résultat obtenu à celui obtenu pour le titrage du même volume d'hydroxyde d'ammonium concentré.
3. De l'acide fluorhydrique à basse teneur en acide fluosilicique devrait être utilisé.
4. Les béchers en plastique antérieurement utilisés pour la formation du complexe d'acide silicomolybdique dans les échantillons contenant du phosphore devraient être trempés pendant quelque temps (de préférence toute la nuit) dans de l'hydroxyde d'ammonium à 25%, puis lavés avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'eau distillée juste avant usage. Si cette précaution n'est pas prise, de bas résultats seront obtenus pour le silicium, en particulier dans le cas des échantillons contenant du phosphore à cause de l'effet de "déclenchement" décrit par Morrison et Wilson (3), ce qui résulte en la précipitation d'une partie de l'acide phosphomolybdique.
5. Ce transvidage est nécessaire afin d'empêcher que la solution reste en contact avec le verre.
6. Le complexe d'acide α-silicomolybdique se décompose légèrement lorsqu'on laisse reposer la solution pendant plus de 2 heures environ. C'est pourquoi le complexe devrait être extrait dans les 2 heures qui suivent sa formation.
7. Le fait de laver l'extrait avec de l'acide sulfurique à 1,5 M environ élimine une partie de l'acide molybdique coextrait qui est absorbé à la longueur d'onde utilisée pour mesurer l'absorbance du complexe de silicium.
8. L'absorbance de l'extrait d'alcool n-amylique du complexe d'acide α-silicomolybdique reste constante pendant au moins 3 heures. L'absorptivité molaire apparente du complexe dans l'alcool n-amylique, à 350 nm (note 9), en se fondant sur l'extraction complète du silicium et un volume de 10 mL, est de 7,98 x $10^2 L.mol^{-1}.mm^{-1}$.
9. Bien que la longueur d'onde requise pour l'abosorption maximale de l'acide α-silicomolybdique soit d'environ 307 nm, des longueurs d'onde inférieures à 350 nm ne sont pas recommandées aux fins de mesure spectrophotométrique à cause de l'amplitude du blanc.
10. Les extraits contiennent 2, 5, 10, 15 et 20 µg de silicium, respectivement. La courbe d'étalonnage peut être étendue jusqu'à 40 µg de silicium si des cellules de 10 mm sont utilisées.
11. Il est recommandé de préparer deux blancs de pair avec les échantillons à cause de la facilité avec laquelle les solutions peuvent être contaminées par la poussière de silicium véhiculée dans l'air.
12. De l'acide fluorhydrique est ajouté afin d'assurer la décomposition des silicides réfractaires et de convertir l'acide silicique polymérisé ou colloïdal à sa forme monomère ou "réactive".
13. La silice peut se perdre par volatilisation en fluorure si la solution est chauffée à une température plus élevée.
14. Ceci permet de réduire le temps pendant lequel la solution est en contact avec l'électrode en verre.

EXACTITUDE

Voir tableaux 18 et 19, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut probablement servir à doser la silicium dans les alliages à base de nickel, de zinc et de cobalt.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. et Inman, W.R., "Determination of silicon by measurement of the absorbance of the n-amyl alcohol extract of α-silicomolybdic acid (Application to high-purity copper metal and brasses)", Bulletin Division des sciences minérales, TB 77, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1965.

2. Wadelin, C. et Mellon, M.G., "Extraction of heteropoly acids - Application to determination of phosphorus", Anal Chem, n° 25, pp. 1668-1673, 1953.

3. Morrison, E.R. et Wilson, A.L., "The absorptiometric determination of silicon in water. Part I. Formation, stability and reduction of α- and β-molybdosilicic acids", Analyst, n° 88, pp. 88-99, 1963.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU TELLURE DANS LES MÉTAUX ET ALLIAGES AU CUIVRE PAR EXTRACTION AU CHLOROFORME DU COMPLEXE HEXABROMURE-DIANTIPYRYLMÉTHANE DE TELLURE-IV APRÈS SÉPARATION PAR COPRÉCIPITATION AVEC DU FER ET EXTRACTION DU ZANTHATE

PRINCIPE

Le tellure est séparé des éléments matriciels en coprécipitant le tellure-VI avec de l'oxyde ferrique hydreux en milieu ammoniacal. Le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique à 12 M et le tellure est réduit à l'état de tellure-IV avec des ions de chlorure par chauffage de la solution. Il est par la suite séparé du fer par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle. La teneur en tellure est déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 336 nm, du complexe 1:6:2 jaune d'hexabromure-diantipyrylméthane de tellure-IV à association ionique, après extraction du complexe dans du chloroforme en milieu d'acide sulfurique à 2 M et de bromure de potassium à 0,6 M. À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de 1,82 à $10^3 L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

INTERFÉRENCES

Le platine-IV, le palladium-II, l'or-III, le rhénium-VII, le sélénium-IV et l'arsenic-III sont également extraits en tant que xanthates, soit complètement, soit en grande partie, en milieu d'acide chlorhydrique à 10 M ou plus (2). Le fer-III, le cuivre-II et le molybdène-VI sont extraits en une faible mesure en milieu d'acide chlorhydrique à 12 M (1), et le germanium est extrait comme chlorocomplexe (2). Le platine, le palladium, l'or, le rhénium, le germanium et le molybdène ne sont généralement pas présents dans les alliages à base de cuivre. Toutefois, le platine, le palladium, l'or et le molybdène seraient en grande partie séparés du tellure au cours de la précipitation. Jusqu'à 500 µg au moins de sélénium-IV, de rhénium-VII et de germanium, 50 µg de platine-IV et 25 µg de palladium-II et jusqu'à 5 mg respectivement d'arsenic-III, d'arsenic-V et de fer-III ne nuisent pas à la formation du complexe (1). La quantité de cuivre retenue dans le précipité d'oxyde hydreux après une seule coprécipitation inhibe ou empêche complètement l'extraction du tellure en tant que xanthate. Cependant, toute interférence du cuivre résiduaire est évitée en éliminant la majeure partie grâce à une deuxième précipitation. Le cuivre restant, qui est coextrait jusqu'à un certain point avec le xanthate de tellure, ne fausse pas les résultats obtenus pour le tellure (1).

L'antimoine-V, l'étain-IV et le bismuth sont également coprécipités avec de l'oxyde ferrique hydreux en milieu ammoniacal. L'étain et le bismuth ne causent aucune interférence, mais plus de 1 mg d'antimoine-V donne de hauts résultats pour le tellure parce qu'il est partiellement coextrait comme chlorocomplexe durant l'extraction du xanthate pour ensuite former un complexe similaire de bromure-diantipyrylméthane extractible. Toute interférence d'une quantité allant jusqu'à au moins 50 mg d'antimoine est éliminée en lavant l'extrait avec de l'eau (1).

L'importante quantité de sels de sulfate qui sont retenus dans le précipité d'oxyde hydreux après une seule coprécipitation peut nuire à la réduction subséquente du tellure en milieu d'acide chlorhydrique concentré. Les sels de nitrate ont le même effet nuisible (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0001 à 0,2% de tellure.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE TELLURE, 0,2% mg/mL. Dissoudre 0,1251 g de bioxyde de tellure pur en le chauffant à feu doux avec 25 mL d'acide nitrique concentré,

puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution de 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE DIANTIPYRYLMÉTHANE, 4% m/V dans de l'alcool éthylique. À préparer fraîchement tous les sept jours (note 1).

SOLUTION DE SULFATE DE FER-III, 20 mg de fer/mL. Dissoudre 25 g de monohydrate de sulfate ferrique dans de l'eau chaude, ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50%, puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE XANTHATE D'ÉTHYLE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE BROMURE DE POTASSIUM, 3 M.

SOLUTION DE SULFATE DE POTASSIUM, 2,5% m/V.

ACIDE SULFURIQUE, 10 M et 50% V/V.

ACIDE NITRIQUE, 50% V/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 20% V/V.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 5% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif et qualité chromatographique (sans alcool ni peroxyde).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 2 mL de la solution de sulfate de potassium à 2,5% et 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique à 50% dans huit béchers de 50 mL, puis ajouter à la burette dans les sept derniers béchers 0,5 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mL, respectivement, de la solution titrée de tellure diluée à 10 µg/mL. Le contenu du dernier bécher constitue le blanc. Évaporer chaque solution jusqu'à siccité ou presque, puis laver les parois des béchers avec un peu d'eau et évaporer les solutions encore une fois jusqu'à siccité afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 10 M et 2 ou 3 mL d'eau dans chaque bécher, chauffer les solutions à feu doux pendant 2 ou 3 minutes, puis les refroidir jusqu'à la température ambiante dans un bain réfrigérant.

Transvider les solutions résultantes dans des entonnoirs à séparation de 60 mL marqués à environ 25 mL et contenant 5 mL de la solution de bromure de potassium à 3 M. Ajouter 2 mL de la solution de diantipyrylméthane à 4% dans chaque bécher, puis diluer les solutions jusqu'à 25 mL avec de l'eau, bien les mélanger et les laisser reposer pendant 15 minutes afin de compléter la formation du complexe. À l'aide d'une pipette, ajouter 10 mL de chloroforme (qualité chromatographique) dans chaque entonnoir, puis fermer chacun d'eux et les agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer les couches chloroformiques dans des tubes centrifugeurs secs de 15 mL et les centrifuger pendant 1 minutes (note 2). Mesurer l'absorbance de chaque extrait (note 3) à 336 nm contre le chloroforme comme solution de référence, en utilisant des cellules de 10 mm. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque extrait de bromure-diantipyrylméthane de tellure en soustrayant celle obtenue pour l'extrait du blanc. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en tellure par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Mettre de 0,5 à 1 g de l'échantillon contenant jusqu'à environ 1 mg de tellure dans un bécher de 400 mL, puis couvrir le bécher et ajouter 20 mL d'acide nitrique à 50%. Après dissolution de l'échantillon, ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50% et chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, laver les parois du bécher et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter environ 100 mL d'eau, 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 4 mL de

la solution de sulfate de fer-III. Couvrir le bécher et chauffer la solution afin de dissoudre les sels.

Ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré dans la solution afin de précipiter le fer en oxyde hydreux, puis en ajouter 5 mL en excès et faire bouillir la solution afin de coaguler le précipité. Attendre que le précipité se dépose, puis, à l'aide de papier Whatman n° 40, filtrer la solution chaude et transférer le gros de toute matière insoluble au papier-filtre avec un jet d'hydroxyde d'ammonium à 5%. Laver le papier et le précipité deux fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5%, puis jeter le filtrat. Mettre le bécher initial sous l'entonnoir et dissoudre le précipité avec de l'acide chlorhydrique chaud à 20%. Laver le papier trois fois avec la solution d'acide chaud, puis le jeter. Laver les parois du bécher avec la solution d'acide chaud, puis reprécipiter le fer et filtrer la solution comme il est indiqué ci-dessus. Laver le bécher deux fois puis le papier et le précipité trois fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5%. Mettre une fiole d'Erlenmeyer de 125 mL sous l'entonnoir, puis laver le bécher qui a contenu le précipité trois fois avec de l'acide chlorhydrique concentré tiré d'un flacon-laveur en plastique. Ajouter les eaux de lavage dans le papier contenant le précipité. Après dissolution du précipité, laver le papier trois fois avec de l'acide chlorhydrique concentré (note 4), puis le jeter.

Chauffer la solution résultante à 90 ou 95°C dans un bain-marie bouillant pendant 30 minutes afin d'assurer la réduction complète de tellure-VI en tellure-IV, puis la refroidir jusqu'à la température ambiante dans un bain réfrigérant. Transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL, utilisant de l'acide chlorhydrique concentré pour laver la fiole, et s'il y a lieu diluer la solution jusqu'à environ 50 mL avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 10 mL de chloroforme (degré réactif), puis ajouter 1 mL de la solution fraîchement préparée de xanthate d'éthyle de potassium à 20% (note 5), fermer l'entonnoir et extraire la solution immédiatement (note 6) en agitant l'entonnoir pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un entonnoir à séparation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse à deux autres reprises de la même façon avec des portions de 10 et 5 mL de chloroforme et de 1 et 0,5 mL de solution de xanthate, respectivement, puis la laver en l'agitant pendant environ 30 secondes avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 15 mL d'eau et 0,2 mL de la solution de xanthate aux extraits combinés, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un bécher de 150 mL. Laver la phase aqueuse trois fois en l'agitant pendant environ 30 secondes chaque fois avec 3 mL de chloroforme et ajouter les eaux de lavage dans le bécher contenant l'extrait initial. Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% aux extraits et chauffer le mélange dans un bain-marie bouillant afin d'éliminer le chloroforme. Ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique à 50% et 2 mL de la solution de sulfate de potassium à 2,5%, puis couvrir le bécher et chauffer la solution jusqu'à en réduire le volume à environ 3 mL. Enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à siccité ou presque.

Si l'échantillon contient 60 µg ou moins de tellure, évaporer les solutions échantillons et à blanc jusqu'à siccité ou presque encore une fois (après avoir lavé les parois des béchers avec un peu d'eau) afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique (note 7). Refroidir les béchers et ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 10 M et 2 ou 3 mL d'eau. Chauffer les solutions à feu doux pendant 2 ou 3 minutes, puis les refroidir jusqu'à la température ambiante et procéder à la formation et à l'extraction du complexe de bromure-diantipyrylméthane de tellure-IV (note 8), puis à la mesure subséquente de l'absorbance comme il est indiqué ci-dessus. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour l'extrait de la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour

l'extrait du blanc de déterminer la teneur en tellure de l'extrait de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Si l'échantillon contient plus de 60 µg de tellure, ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50% aux solutions échantillon et à blanc et les chauffer à feu doux afin de dissoudre les sels. Refroidir les solutions, les transvider dans des flacons volumétriques de dimensions appropriées (50-200 mL) et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Verser une partie aliquote identique de 10 à 50 mL de chaque solution dans des béchers de 150 mL, ajouter 2 ou 3 gouttes d'acides sulfurique à 50% et 2 mL de la solution de sulfate de potassium à 2,5% et procéder à l'élimination de l'acide nitrique par évaporation (note 7), à la formation du complexe et à la détermination subséquente de la teneur en tellure de la partie aliquote comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Il est recommandé d'utiliser du diantipyrylméthane blanc et pur. Le composé jaune vendu par certains fabricants produit un blanc élevé.
2. La filtration des extraits à l'aide de ouate ou de papier-filtre en vue d'éliminer les gouttelettes d'eau n'est pas recommandée à cause de la possibilité de contamination par les résidus de matières organiques ou autres qui peuvent être absorbés dans le quasi-ultraviolet.
3. L'absorbance de l'extrait chloroformique du complexe d'hexabromure-diantipyrylméthane de tellure reste constante pendant au moins 2 heures.
4. Il n'est pas nécessaire d'éliminer toute la coloration jaune due au fer tiré du papier-filtre. À ce stade-ci, le volume total de la solution échantillon devrait être de 40 à 50 mL.
5. La solution de xanthate doit être ajoutée à l'aide d'une pipette dotée d'une ampoule à succion ou à l'aide d'un compte-gouttes gradué, et l'extraction doit être effectuée sous une hotte aspirante. L'exposition prolongée aux vapeurs de xanthate peut provoquer une réaction allergique.
6. En raison de l'instabilité connue de nombreux complexes de xanthate métallique, il est recommandé de procéder à l'extraction immédiatement après addition du chloroforme et de la solution de xanthate.
7. Si des matières organiques (révélées par une coloration jaune ou brun foncé) sont présentes après évaporation de la solution jusqu'à siccité, ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 10 M et 3 mL d'acide nitrique concentré, puis couvrir le bécher et chauffer la solution afin de détruire les matières organiques. Enlever le couvercle et évaporer deux fois la solution en vapeurs de trioxyde de soufre après avoir lavé chaque fois les parois du bécher avec de l'eau. Refroidir la solution, ajouter environ 3 mL d'eau et procéder comme il est indiqué.
8. La présence d'une petite quantité de cuivre coextrait est indiquée par la coloration rougeâtre obtenue lorsque la solution échantillon est ajoutée à la solution de bromure de potassium dans l'entonnoir à séparation. Cette coloration disparaît lorsque la solution résultante est diluée avec de l'eau.

EXACTITUDE

Voir tableau 20, annexe A.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Spectrophotometric determination of tellurium in concentrates and brasses by chloroform extraction of the tellurium (IV) hexabromide-diantipyrylmethane complex after separations by iron collection and xanthate extraction", Talanta, n° 23, pp. 823-827, 1976.

2. Idem, "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media", Ibid., n° 23, pp. 411-416, 1976.

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DE L'ÉTAIN DANS LE FER, L'ACIER ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE, DE ZIRCONIUM, DE TITANE, D'ALUMINIUM ET DE ZINC APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DE L'IODURE

PRINCIPE

L'étain est séparé des éléments matriciels par extraction au toluène de l'iodure d'étain en milieu d'acide sulfurique à 3 M et d'iodure de potassium à 1,5 M contenant de l'acide ascorbique et tartrique. Il est par la suite ré-extrait dans une solution d'acide nitrique, chlorhydrique et sulfurique, et sa teneur est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique, à 235,4 nm, dans une flamme fortement réductrice d'oxyde nitreux et d'acétylène en milieu d'acide chlorhydrique à 10% et d'acide tartrique à 0,5% contenant 250 µg/mL de potassium en tant que chlorure (1).

INTERFÉRENCES

Seul l'arsenic est considérablement coextrait en tant qu'iodure dans les conditions utilisées pour l'extraction de l'étain (2,3), mais jusqu'à 20 mg peuvent être présents sans nuire à l'extraction de l'étain ni à la détermination subséquente de la teneur en étain dans une flamme d'oxyde nitreux et d'acétylène lorsque la solution finale est diluée à 10 mL ou plus. Toutefois, l'arsenic nuira à la ré-extraction de l'étain dans les solutions contenant de l'acide nitrique sauf si de l'acide chlorhydrique est présent. Ceci est dû au fait que l'arsenic et l'étain réagissent ensemble pour former un composé qui est insoluble dans l'acide nitrique (1). La coextraction de l'antimoine et du germanium est minime en milieux d'iodure de potassium à 1,5 M et d'acide sulfurique à 3 M, respectivement (2), et le thallium forme un iodure jaune insoluble qui reste en grande partie dans la phase de toluène. Jusqu'à 50 mg d'antimoine ne causent aucune interférence (1). Le germanium et le thallium ne sont généralement pas présents dans les alliages ferreux et non ferreux.

Le plomb précipite en sulfate et le tungstène forme un composé insoluble dans le milieu d'acide sulfurique utilisé pour l'extraction de l'étain. Cependant, de grandes quantités de plomb et jusqu'à environ 10 mg de tungstène n'ont aucun effet nuisible si les précipités sont retirés par filtration avant extraction. Plus d'environ 100 mg de cuivre peuvent nuire à l'extraction de l'étain par précipitation en iodure cuivreux. La réduction du fer-III avec de l'iodure de potassium, qui résulte en la présence d'une importante quantité d'iode dans la phase de toluène, est évitée en réduisant le fer avec de l'acide ascorbique avant addition de l'iodure (1).

L'iodure de potassium qui est retenu dans la phase de toluène donne lieu à de hauts résultats parce que le potassium supprime son ionisation dans la flamme (4,5). Cette interférence est éliminée en lavant l'extrait avec une solution d'acide sulfurique à 9 M et d'iodure de potassium à 0,05 M afin de réduire la quantité d'iodure de potassium entraîné et en ajoutant environ 250 µg/mL de potassium en tant que chlorure aux solutions échantillon et d'étalonnage (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable au fer, à l'acier et aux alliages à base d'aluminium, de zinc et de zirconium contenant de 0,001 à 5% environ d'étain, de même qu'aux alliages à base de titane et de cuivre contenant de 0,005 à 5% environ d'étain.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE D'ÉTAIN, 1000 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g d'étain pur en le chauffant à feu doux dans un bécher couvert de 400 mL avec 50 mL d'acide sulfurique concentré et 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30%. Après dissolution de l'étain,

enlever le couvercle et évaporer la solution en vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution dans un bain réfrigérant et ajouter avec soin environ 25 mL d'eau. Transvider la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL contenant 150 mL d'acide sulfurique à 50%, la diluer presqu'au plein volume avec de l'eau et mélanger en faisant tournoyer le flacon avec prudence. Refroidir la solution résultante jusqu'à la température ambiante et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

SOLUTION DE POTASSIUM ET D'ACIDE TARTRIQUE, 2500 µg/mL et 5% m/V, respectivement. Dissoudre 4,77 g de chlorure de potassium et 50 g d'acide tartrique dans environ 500 mL d'eau et diluer la solution jusqu'à 1 L. Au besoin, filtrer la solution résultante.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM, 5,3 M (88% m/V). À préparer en quantité suffisante juste avant usage.

ACIDE SULFURIQUE, 3 M. Diluer 65 mL d'acide sulfurique à 50% jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Conserver la solution dans un flacon-laveur en plastique.

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE ET D'IODURE DE POTASSIUM, 9 et 0,05 M, respectivement. Ajouter 0,5 mL de la solution d'iodure de potassium à 5,3 M dans 50 mL d'acide sulfurique à 50%. À préparer juste avant usage (note 1).

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE ET D'ACIDE NITRIQUE, 10 et 50% V/V respectivement.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, 20% m/V.

ACIDE SULFURIQUE, 5 et 50% V/V.

TOLUÈNE. Degré réactif.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Verser 10 mL de la solution d'acide sulfurique à 10% et d'acide nitrique à 50%, 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 gouttes d'acide perchlorique concentré dans onze béchers de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les dix premiers béchers 0,2, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 5 et 6 mL, respectivement, de la solution titrée d'étain diluée à 1000 µg/mL. Le contenu du dernier bécher constitue la solution d'étalonnage zéro. Couvrir chaque bécher, évaporer les solutions en vapeurs d'acide perchlorique ou de trioxyde de soufre, puis enlever les couvercles et évaporer les solutions jusqu'à siccité. Refroidir les solutions, laver les parois des béchers avec de l'eau et évaporer les solutions de nouveau jusqu'à siccité afin d'assurer l'élimination complète de l'acide sulfurique. Ajouter 10 mL respectivement d'acide chlorhydrique concentré et de la solution de potassium à 2500 µg/mL et d'acide tartrique à 5% dans chaque bécher et mélanger les solutions afin de dissoudre les sels. Refroidir les solutions, les transvider dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau (note 2).

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

A - Fer, acier et alliages à base d'aluminium et de zinc

Mettre de 0,1 à 1 g de l'échantillon (note 3) contenant jusqu'à environ 5 mg d'étain mais pas plus d'environ 10 mg de tungstène dans un bécher en Téflon de 400 mL. Couvrir le bécher et ajouter 25 mL d'eau et 10 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer le mélange jusqu'à décomposition de l'échantillon, puis ajouter 55 mL d'acide sulfurique à 50% et chauffer la solution jusqu'à ce que cesse la production d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, ajouter 1 mL d'acide fluorhydrique concentré et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution encore une fois jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre afin d'assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique (note 4). Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, puis couvrir le bécher et ajouter 5 mL

de la solution d'acide tartrique à 20% et 50 mL d'eau. Chauffer la solution afin de dissoudre les sels, puis la refroidir jusqu'à la température ambiante et, s'il y a lieu, la filtrer à l'aide de papier Whatman n° 541 dans un bécher de 400 mL. Laver le bécher trois fois avec un peu d'eau. Laver le papier une fois avec de l'acide sulfurique à 5% tiré d'un flacon-laveur en plastique, puis le relaver avec de l'eau. Jeter le papier. Évaporer le filtrat jusqu'à environ 85 mL et le refroidir jusqu'à la température ambiante.

Ajouter 1 g d'acide ascorbique (note 5) à la solution résultante et bien mélanger. Transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 250 mL marqué à 100 mL et la diluer jusqu'au trait avec de l'eau. Ajouter 40 mL de la solution d'iodure de potassium à 5,3 M fraîchement préparée et 30 mL de toluène, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase aqueuse inférieure dans un deuxième entonnoir à séparation de 250 mL. Laver la tige du premier entonnoir avec de l'acide sulfurique à 3 M et recueillir les eaux de lavage dans le deuxième entonnoir. Ajouter environ 1 mL de la solution d'iodure de potassium à 5,3 M dans le premier entonnoir contenant l'extrait et, sans mélanger, drainer la phase aqueuse résultante dans le deuxième entonnoir (note 6). Relaver la tige du premier entonnoir avec de l'acide sulfurique à 3 M. Ajouter 20 mL de toluène dans le deuxième entonnoir et extraire la solution de nouveau en l'agitant pendant 2 minutes. Attendre que les couches se séparent, puis drainer et jeter la phase aqueuse. Ajouter le deuxième extrait au premier et, la tige du deuxième entonnoir étant dans le goulot du premier entonnoir, laver les parois de l'entonnoir avec du toluène tiré d'un flacon-laveur en plastique. Drainer et jeter la phase aqueuse qui reste dans le premier entonnoir, puis ajouter 10 mL de la solution fraîchement préparée d'acide sulfurique à 9 M et d'iodure de potassium à 0,05 M (note 1) et, sans attendre, agiter l'entonnoir doucement pendant environ 30 secondes. Attendre que les couches se séparent, puis drainer et jeter la phase aqueuse. Laver encore une fois avec 10 mL d'une deuxième solution à laver fraîchement préparée. Drainer la phase aqueuse et laver la tige de l'entonnoir avec de l'eau afin d'éliminer la solution à laver résiduaire.

Ajouter 10 mL de la solution d'acide sulfurique à 10% et d'acide nitrique à 5% et 2 mL d'acide chlorhydrique concentré aux extraits combinés, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre que les couches se séparent, puis drainer la phase aqueuse dans un bécher de 100 mL et laver la tige de l'entonnoir avec de l'eau. Laver la phase de toluène deux fois en l'agitant pendant environ 30 secondes chaque fois avec des portions de 5 mL d'eau et ajouter les eaux de lavage dans le bécher (note 7). Ajouter 5 gouttes d'acide perchlorique concentré à la solution résultante, couvrir le bécher et évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique ou de trioxyde de soufre, puis enlever le couvercle et évaporer jusqu'à siccité. Refroidir le bécher, laver les parois avec de l'eau et évaporer la solution encore une fois jusqu'à siccité afin d'assurer l'élimination complète de l'acide sulfurique.

Ajouter 1 mL respectivement d'acide chlorhydrique concentré et de la solution de potassium à 2500 µg/mL et d'acide tartrique à 5% dans le bécher contenant le blanc. Selon la teneur prévue en étain, ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré et de solution de potassium et d'acide tartrique dans le bécher contenant l'échantillon pour qu'il y en ait 1 mL de chaque par 10 mL de solution finale. Chauffer les solutions résultantes pendant environ 5 minutes dans un bain-marie bouillant (note 8), puis les refroidir jusqu'à la température ambiante. Transvider la solution à blanc dans un flacon volumétrique de 10 mL et la solution échantillon dans un flacon de dimensions appropriées (10-100 mL). Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance des solutions résultantes à 235,4 nm dans une flamme fortement réductrice d'oxyde nitreux et d'acétylène (note 9). Déterminer la teneur en étain, en milligrammes, des solutions en établissant le rapport entre les valeurs ainsi mesurées et celles obtenues con-

currement pour les solutions d'étalonnage dont la concentration en étain est légèrement supérieure et inférieure. Corriger le résultat obtenu pour la solution échantillon en soustrayant celui obtenu pour le blanc.

B - Alliages à base de zirconium

Mettre jusqu'à 1 g de l'échantillon dans un bécher en Téflon de 400 mL. Couvrir le bécher et ajouter 55 mL d'acide sulfurique à 50% et 1 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer le mélange à feu doux jusqu'à décomposition de l'échantillon, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution encore une fois jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre afin d'assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique (note 4). Refroidir la solution, ajouter 5 mL de la solution d'acide tartrique à 20% et 50 mL d'eau et procéder à l'extraction (note 10) et au dosage subséquent de l'étain comme il est indiqué en A ci-dessus.

C - Alliages à base de titane

Mettre jusqu'à 0,25 g de l'échantillon (note 11) dans un bécher de 400 mL, couvrir le bécher et ajouter 55 mL d'acide sulfurique à 50%. Chauffer le mélange jusqu'à décomposition de l'échantillon, puis enlever le couvercle, évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre et procéder comme il est indiqué en B ci-dessus (note 10).

D - Alliages à base de cuivre

Décomposer jusqu'à 0,2 g de l'échantillon ne contenant pas plus de 100 mg environ de cuivre, puis déterminer la teneur en étain comme il est indiqué en A ci-dessus (note 12).

NOTES

1. Cette solution doit être préparée et utilisée immédiatement en raison du fait que l'air oxyde rapidement l'iodure de potassium en iode dans les solutions fortement acides.
2. Les solutions d'étalonnage sont stables pendant au moins une semaine.
3. Ce procédé de décomposition ne convient pas aux échantillons à forte teneur en chrome, comme l'acier inoxydable. Toutefois, on peut dissoudre jusqu'à 0,5 g de l'échantillon après traitement avec 55 mL d'acide sulfurique à 50% et 20 mL d'eau régale. Après élimination des oxydes d'azote par ébullition, procéder comme il est indiqué. L'utilisation d'échantillons de plus de 0,5 g n'est pas recommandée parce que les sels de sulfate de chrome-III qui sont formés peuvent ne pas être entièrement dissous lorsque la solution est éventuellement diluée avec de l'eau et chauffée.
4. Peu d'étain sera extrait en tant qu'iodure si on n'élimine pas entièrement l'acide fluorhydrique et si on élimine trop d'acide sulfurique par évaporation.
5. Étant donné leur forte teneur en fer, ajouter 2 g d'acide ascorbique dans le cas des échantillons de fer ou d'acier.
6. Ainsi, la phase aqueuse qui reste dans l'alésage du robinet d'arrêt est transférée dans le deuxième entonnoir.
7. Du toluène peut être utilisé pour les extractions subséquentes si les phases de toluène sont combinées dans un grand entonnoir à séparation et lavées deux fois par agitation avec une solution d'hydroxyde de sodium à 3% environ, puis trois fois par agitation avec de l'acide sulfurique à 10%.
8. Si l'échantillon contient de l'arsenic, il faut le chauffer afin d'assurer la dissolution complète du composé étain-arsenic qui est formé lorsque la solution échantillon est évaporée jusqu'à siccité en présence d'acides nitrique et sulfurique. Ce composé n'est que légèrement soluble dans de l'acide chlorhydrique froid.
9. Une flamme fortement réductrice et non lumineuse d'oxyde nitreux et d'acétylène est requise pour obtenir la plus haute sensibilité possible à l'étain. La hauteur à laquelle le faisceau de la lampe à cathode creuse traverse la flamme est également très importante (6).

C'est pourquoi, après avoir établi tous les autres paramètres, il faut régler le débit d'acétylène et d'oxyde nitreux de façon à obtenir le maximum de "plume rouge" (15-20 mm) sans produire de flamme lumineuse. Dans ces conditions, très peu de carbone est déposé dans la fente du brûleur. Par la suite, la hauteur du brûleur doit être réglée de manière à produire le maximum d'absorbance pendant qu'une solution contenant de l'étain est aspirée dans la flamme. Une dilatation de deux à cinq fois la valeur de l'échelle est recommandée pour le détermination de la teneur en étain. Étant donné le niveau de "bruit" modérément élevé du signal analytique, un temps d'intégration de 10 secondes est également recommandé afin d'améliorer la précision du dosage.

10. Il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide ascorbique avant de procéder à l'extraction si l'échantillon contient très peu de fer.
11. Il n'est pas recommandé d'utiliser des échantillons de plus de 0,25 g environ à cause de la formation d'un précipité au cours de l'extraction.
12. En l'absence de silicium, utiliser un bécher en pyrex et omettre l'addition d'acide fluorhydrique.

EXACTITUDE

Voir tableau 21, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser l'étain dans les alliages à base de nickel.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of tin in ores, iron, steel and alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by extraction as the iodide", Talanta, n° 27, pp. 499-505, 1980.

2. Byrne, A.R. et Gorenc, D., "The toluene extraction of some elements as iodides from sulfuric acid-potassium iodide media. Application to neutron activation analysis - Part I: Extraction behaviour of As, Au, Bi, Br, Cd, Cu, Ga, Ge, In, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, W and Zn", Anal Chim Acta, n° 59, pp. 81-89, 1972.

3. Donaldson, E.M., "Determination of tin in ores, steel and alloys with gallein after extraction as the iodide", Bulletin Division des sciences minérales, TB 195, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1974.

4. Juliano, P.O. et Harrison, W.W., "Atomic absorption interferences of tin", Anal Chem, n° 42, pp. 84-89, 1970.

5. Lavine, J.R., Moore, S.G. et Levine, S.L., "Effect of potassium on determination of tin by atomic absorption spectrophotometry", Ibid., n°42, pp. 412-414, 1970.

6. Capacho-Delgado, L. et Manning, D.C., "Determination of tin by atomic absorption spectroscopy", Spectrochim Acta, n° 22, pp. 1505-1513, 1966.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DE L'ÉTAIN DANS LE FER, L'ACIER ET LES ALLIAGES À BASE DE CUIVRE, DE ZIRCONIUM, D'ALUMINIUM ET DE ZINC AVEC LA GALLÉINE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DE L'IODURE

PRINCIPE

L'étain est séparé des éléments matriciels par extraction au toluène de l'iodure d'étain en milieu d'acide sulfurique à 2 M et d'iodure de potassium à 1,5 M contenant de l'acide tartrique et ascorbique. Il est ensuite réextrait dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium. La teneur en étain est par la suite déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 496 nm, du complexe rouge d'étain-IV et de galléine après extraction du complexe dans de l'alcool n-amylique à pH de 2,25 en milieu d'acide monochloracétique et d'acide ascorbique. À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe dans l'alcool n-amylique est de 4,11 x 10^3 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

INTERFÉRENCES

Le procédé d'extraction (2) élimine toute interférence de la part des éléments qui oxydent le galléine, soit le fer-III, le manganèse-VII, le vanadium-V, le chrome-VI et le cérium-IV (3), ainsi que de la plupart des éléments qui forment des complexes colorés avec la galléine, soit le bismuth, le thorium, l'aluminium, le gallium, le molybdène-VI, le tungstène-VI, le cuivre-II, le zinc, le tellure-IV et le titane-IV (3,6). L'antimoine-III et le germanium sont partiellement coextraits en tant qu'iodures, mais leur présence en quantités modérées nuira à la formation du complexe. Le germanium, le cérium, le thorium et le gallium ne sont généralement pas présents dans les alliages ferreux et non ferreux. Jusqu'à 3 mg d'antimoine et 2 mg de germanium peuvent être présents dans la partie aliquote prise aux fins d'extraction sans trop fausser les résultats. Jusqu'à au moins 50 mg de fer-III, d'aluminium, de zinc et de zirconium et jusqu'à au moins 10 mg de cobalt-II, de nickel, de cadmium, de manganèse-II, de chrome-VI, de titane-IV, de vanadium-V, de molybdène-VI, de mercure-II, de gallium, d'indium, de bismuth, d'arsenic-III, d'arsenic-V et de tellure-IV n'ont pas d'effets nuisibles. Plus d'environ 100 mg de cuivre peuvent nuire à l'extraction de l'étain par précipitation sous forme d'iodure cuivreux (7).

Plus de 1 mg de thallium-I nuit à l'extraction de l'étain en formant un précipité d'iodure jaune qui reste en grande partie dans la phase de toluène. Le plomb précipite sous forme de sulfate et le tungstène forme un composé d'hydrolyse insoluble dans le milieu d'acide sulfurique utilisé pour l'extraction de l'étain. Par contre, une grande quantité de plomb et jusqu'à environ 10 mg de tungstène ne nuisent pas si les précipités sont éliminés par filtration avant de procéder à l'extraction (7). Le sélénium peut être coextrait durant la séparation de l'étain sous forme d'iodure (2) et peut nuire durant la formation du complexe (3,4). La réduction du fer-III avec de l'iodure de potassium, ce qui résulte en la présence d'une importante quantité d'iode dans la phase de toluène, est évitée en le réduisant avec de l'acide ascorbique avant l'addition d'iodure (7). Toute interférence de l'iode coextrait est éliminée en le réduisant avec de l'acide ascorbique avant la formation du complexe d'étain.

Nota: La méthode de dosage par extraction de l'iodure (p. 93) est recommandée pour les échantillons contenant 1% ou plus d'étain.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0005 à 1% environ d'étain;

elle peut également être utilisée avec un degré raisonnable de précision pour les matières ayant des concentrations supérieures à cela.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE D'ÉTAIN, 1 mg/mL. Préparer la solution comme il est indiqué dans la méthode de dosage de l'étain par extraction de l'iodure (p. 93). Diluer 20 mL de la solution-mère jusqu'à 100 mL avec de l'acide sulfurique à 25%. Préparer une solution de 5 µg/mL en diluant 5 mL de la solution résultante et 20 mL d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE GALLÉINE (dihydroxy-4,5 fluorescéine), 0,06% m/V dans le l'alcool éthylique. Cette solution est stable pendant au moins un mois.

SOLUTION D'ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE, 40% m/V.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE, 5% m/V. À préparer fraîchement tous les 5 jours.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 10% V/V.

ACIDE SULFURIQUE, 2,8 M. Ajouter 310 mL d'acide sulfurique concentré, lentement tout en brassant, à environ 1600 mL d'eau dans un bécher de 2 L. Laisser refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, puis la transvider dans un flacon volumétrique de 2 L et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE, 5 et 50% V/V.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, 25% m/V.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM, 5,3 M (88% m/V). À préparer en quantité suffisante juste avant usage.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM ET D'ACIDE SULFURIQUE, 1,5 et 2 M, respectivement. Ajouter 40 mL de solution d'iodure de potassium à 5,3 M à 100 mL d'acide sulfurique à 2,8 M. À préparer fraîchement juste avant usage.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM, 2% m/V. À conserver dans une bouteille en plastique.

ALCOOL N-AMYLIQUE. Degré réactif.

TOLUÈNE. Degré réactif.

COURBE D'ÉTALONNAGE

À l'aide d'une burette, verser 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mL, respectivement, de la solution titrée d'étain diluée à 5 µg/mL dans six béchers de 100 mL et diluer chaque solution jusqu'à 20 ± 0,5 mL avec de l'acide chlorhydrique à 10%. Verser 20 mL d'acide chlorhydrique à 10% dans un septième bécher; ceci constitue le blanc. Dans l'ordre, ajouter 5 mL de la solution d'acide monochloracétique à 40%, 2 mL de la solution d'acide ascorbique à 5% et 2 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré dans chaque bécher, bien mélanger, puis les refroidir jusqu'à la température ambiante dans un bain réfrigérant. À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de chaque solution à 2,25 ± 0,01 (note 1) avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré et de l'acide chlorhydrique à 10%, le cas échéant.

Transvider les solutions résultantes dans des entonnoirs à séparation de 60 mL marqués à environ 50 mL et les diluer jusqu'au trait avec de l'eau (note 2). Ajouter exactement 1 mL de la solution de galléine à 0,06%, bien mélanger les solutions et les laisser reposer pendant 15 minutes afin de compléter la formation du complexe. À l'aide d'une pipette, ajouter 10 mL d'alcool n-amylique dans chaque entonnoir, puis les fermer et les agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer et jeter les phases aqueuses inférieures. Drainer les extraits résultants d'alcool n-amylique dans des tubes centrifugeurs secs de 15 mL et les centrifuger pendant 1 minute. Mesurer l'absorbance de chaque extrait étain-galléine (note 3), à 496 nm, contre l'extrait du blanc comme solution de référence, en utilisant

des cellules de 10 mm. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en étain par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans cette marche à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Décomposer 0,5 g de l'échantillon comme il est indiqué dans la méthode appropriée pour l'étain (p. 94) en utilisant 80 mL d'acide sulfurique à 50% au lieu de 55 mL (notes 4 et 5). Après avoir évaporé deux fois la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre afin d'éliminer l'acide fluorhydrique, refroidir la solution jusqu'à la température ambiante et ajouter 10 mL de la solution d'acide tartrique à 25% et environ 100 mL d'eau. S'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels, puis la refroidir jusqu'à la température ambiante et, au besoin, la filtrer à l'aide de papier Whatman n° 541 dans un flacon volumétrique de 250 mL. Laver le bécher 3 fois avec un peu d'eau. Laver le papier une fois avec de l'acide sulfurique à 5% tiré d'un flacon-laveur en plastique, puis le relaver avec de l'eau et le jeter. Diluer le filtrat jusqu'au plein volume avec de l'eau (notes 6 et 7).

Verser une partie aliquote de 20 à 50 mL de la solution résultante dans un entonnoir à séparation de 125 mL marqué à environ 50 mL et, s'il y a lieu, diluer la solution jusqu'au trait avec de l'acide sulfurique à 2,8 M (note 8). Ajouter 0,2 g d'acide ascorbique (note 9) et bien mélanger la solution, puis ajouter 20 mL de la solution d'iodure de potassium à 5,3 M et 15 mL de toluène. Fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase aqueuse inférieure dans un deuxième entonnoir à séparation de 125 mL. Laver la tige du premier entonnoir avec de l'acide sulfurique à 2,8 M tiré d'un flacon-laveur en plastique et recueillir les eaux de lavage dans le deuxième entonnoir. Ajouter environ 1 mL de la solution d'iodure de potassium à 5,3 M dans le premier entonnoir contenant l'extrait et, sans mélanger, drainer la phase aqueuse résultante dans le deuxième entonnoir (note 10). Relaver la tige du premier entonnoir avec de l'acide sulfurique à 2,8 M. Ajouter 10 mL de toluène dans le deuxième entonnoir et extraire la solution encore une fois en l'agitant pendant 2 minutes. Drainer et jeter la phase aqueuse. Ajouter le deuxième extrait au premier et, la tige du deuxième entonnoir étant dans le goulot du premier, laver les parois de l'entonnoir avec du toluène tiré d'un flacon-laveur en plastique. Drainer et jeter la phase aqueuse restant dans le premier entonnoir, puis ajouter 10 mL de solution fraîchement préparée d'iodure de potassium à 1,5 M et d'acide sulfurique à 2 M, fermer l'entonnoir et le renverser avec soin de 6 à 8 fois. Drainer et jeter la phase aqueuse. Répéter l'opération de lavage, puis drainer la phase aqueuse et laver la tige de l'entonnoir afin d'éliminer toute trace de la solution à laver.

Ajouter 10 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 2% aux extraits combinés, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre que les couches se séparent, puis drainer la phase aqueuse inférieure dans un bécher en Téflon de 100 mL et laver la tige de l'entonnoir avec de l'eau. Répéter l'extraction deux autres fois en agitant chaque fois l'entonnoir pendant 30 secondes avec des portions de 5 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 2% et combiner les phases aqueuses (note 11).

Si la partie aliquote prise aux fins d'extraction contient plus de 30 µg d'étain, évaporer les solutions échantillon et à blanc jusqu'à environ 30 mL et les refroidir jusqu'à la température ambiante. Transvider les solutions dans des flacons volumétriques de dimensions appropriées (50-500 mL) et les diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau. Verser une partie aliquote identique de 10 à 20 mL de chaque solution dans des béchers de 100 mL et, s'il y a lieu, les diluer jusqu'à 20 ± 0,5 mL avec de l'eau. Dans l'ordre, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, 5 mL de la solution d'acide monochloracétique à 40% et 2 mL de la solution d'acide ascorbique à 5% à chaque solution. Bien mélanger, puis ajouter 2 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré, refroidir les solutions jusqu'à la température ambiante dans un bain réfrigérant et pro-

céder au réglage du pH, à la formation du complexe et à l'extraction du complexe étain-galléine comme il est indiqué ci-dessus. Mesurer l'absorbance de l'extrait de la solution échantillon contre l'extrait de la solution à blanc et déterminer la teneur en étain de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Si la partie aliquote prise aux fins d'extraction contient 30 µg ou moins d'étain, évaporer soigneusement les solutions échantillon et à blanc jusqu'à ce que des sels de sodium commencent à se former (note 12). Refroidir les béchers et ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique à 10% et les volumes recommandés des solutions d'acide monochloracétique et d'acide ascorbique, puis ajouter 1 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré au lieu de 2 mL et procéder à la formation du complexe et à la détermination subséquente de la teneur en étain comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Le pH-mètre utilisé doit pouvoir mesurer le pH en divisions de ± 0,01. Étant donné la haute absorbance de la galléine (environ 0,24 dans une cellule de 10 mm selon les conditions décrites) dans l'échelle pH requise pour la formation du complexe d'étain, des résultats irréguliers seront obtenus si le volume de la solution de galléine n'est pas rigoureusement contrôlé et si le pH des solutions d'étain varie de plus d'environ ± 0,01 par rapport à celui du blanc.
2. Le volume de la phase aqueuse avant extraction doit être maintenu relativement constant afin d'éviter toute variation du volume de l'extrait par suite de la solubilité de l'alcool n-amylique dans l'eau (2,19% en poids à 25°C).
3. L'absorbance de l'extrait d'alcool n-amylique du complexe étain-galléine reste constante pendant au moins 3 heures.
4. S'il n'y a pas de silicium dans les alliages à base de cuivre, utiliser un bécher en pyrex et omettre l'addition d'acide fluorhydrique.
5. Dans le cas des échantillons de fer et d'acier, l'acide fluorohydrique peut être omis et les échantillons peuvent être décomposés comme il est indiqué dans des béchers en pyrex. Cependant, toute matière insoluble présente doit être traitée comme suit:
Diluer la solution obtenue après élimination de l'acide nitrique (par évaporation de la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre) jusqu'à environ 100 mL avec de l'eau, puis filtrer la solution dans un bécher de 600 mL à l'aide de papier Whatman n° 541. Bien laver le bécher et le papier, de même que les résidus avec de l'eau. Mettre le papier dans un creuset en zirconium de 30 mL, brûler le papier à basse température et mettre le feu aux résidus à environ 600°C. Refroidir le creuset et faire fondre les résidus avec 1 g de peroxyde de sodium, puis refroidir le creuset et le mettre dans le bécher couvert contenant le filtrat initial. Après dissolution de la matière fondue, retirer le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau, puis couvrir le bécher et évaporer la solution jusqu'à environ 125 mL. Enlever le couvercle, évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre, puis procéder comme il est indiqué.
6. Si l'échantillon contient du plomb, il peut y avoir précipitation du sulfate de plomb après filtration et dilution de la solution. On peut laisser reposer la solution jusqu'à ce que le précipité se soit déposé, ou encore on peut en filtrer une portion convenable à travers un papier sec Whatman n° 42.
7. Si l'échantillon contient du tungstène, tout composé insoluble de tungstène qui précipite après filtration et dilution de la solution jusqu'au plein volume peut être retiré par filtration comme il est indiqué en 6 ci-dessus, avant extraction de l'iodure d'étain.
8. La partie aliquote prise aux fins d'extraction ne doit pas contenir plus d'environ 1 mg d'étain.
9. Il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide ascorbique si l'échantillon contient très peu de fer.

10. Ainsi, la phase aqueuse qui reste dans l'alésage du robinet d'arrêt est transférée dans le deuxième entonnoir.
11. Le toluène peut être utilisé pour les extractions subséquentes si les phases de toluène sont combinées dans un grand entonnoir à séparation et lavées deux fois en étant agitées avec la solution d'hydroxyde d'ammonium à 3% environ, puis trois autres fois avec de l'acide sulfurique à 10%.
12. De bas résultats peuvent être obtenus si la solution est évaporée jusqu'à siccité et si les sels résultants sont chauffés à haute température.

EXACTITUDE

Voir tableau 21, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser l'étain dans les alliages à base de nickel.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of tin in ores, steel and alloys with gallein after extraction as the iodide", Bulletin Division des sciences minérales, TB 195, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1974.

2. Byrne, A.R. et Gorenc, D., "The toluene extraction of some elements as iodides from sulfuric acid-potassium iodide media. Application to neutron activation analysis - Part I: extraction behaviour of As, Au, Bi, Br, Cd, Cu, Ga, Ge, In, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, W and Zn", Anal Chim Acta, n° 59, pp. 81-89, 1972.

3. Heegn, H., "Spectrophotometric determination of small tin content in ores and dressing products", Freiberg Forschungsh A, n° 455, pp. 47-61, 1969.

4. Mah, D.C. et Tupper, W.M., "The gallein colorimetric method for determining tin: an evaluation", Department of Geology Paper, n° 66-2, Université Carleton (Canada), 1966.

5. Wood, G.A., "A rapid method for the determination of small amounts of tin in soils", Imp Coll Sci and Technology, Geochem Prospecting Res Centre (London), Technical Communication n° 11, 1956.

6. McDonald, A.J. et Stanton, R.E., "The spectrophotometric determination of tin in soil with gallein", Analyst, n° 87, pp. 600-608, 1962.

7. Donaldson, E.M., "Determination of tin in ores, steel and alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by extraction as the iodide", Talanta, n° 27, pp. 499-505, 1980.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU TITANE DANS LES MÉTAUX AU MOLYBDÈNE ET AU TUNGSTÈNE DE HAUTE PURETÉ, LE FER, L'ACIER, LES MÉTAUX À L'ALUMINIUM ET LES ALLIAGES À BASE D'ALUMINIUM ET DE NICKEL AVEC DU DIANTIPYRYLMÉTHANE

PRINCIPE

Le titane est séparé de grandes quantités de molybdène ou de tungstène (notamment dans les métaux au molybdène et au tungstène) par extraction au chloroforme de son complexe de cupferron en milieu ammoniacal (pH 8) contenant du tartrate d'ammonium et de l'acide éthylènediamine-tétracétique (EDTA) comme agents complexants (1). Il est séparé de grandes quantités d'aluminium (notamment dans les métaux et alliages à l'aluminium) par extraction au chloroforme en tant que cupferrate en milieu d'acide sulfurique à 5%. Le fer, le nickel, ainsi que d'autres éléments (fer, acier et alliages à base de nickel et d'aluminium) sont séparés du titane par électrolyse avec cathode en mercure en milieu d'acide sulfurique ou perchlorique à 5% (2). La teneur en titane est éventuellement déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 390 nm, du complexe jaune 1:3 de titane-IV et de diantipyrylméthane formé en milieu d'acide chlorhydrique à 1 M. À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $1{,}48 \times 10^3 L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

INTERFÉRENCES

Les ions colorés (chrome-III, chrome-VI, cuivre-II, cobalt, nickel et molybdène), les éléments qui ne peuvent être maintenus en solution durant la formation du complexe (tungstène), de même que le fer-III et le vanadium-V, qui forment des complexes colorés avec la diantipyrylméthane en milieu d'acide chlorhydrique à 1 M, nuisent à la détermination de la teneur en titane en présence de diantipyrylméthane (1).

Dans la méthode à suivre pour les métaux au molybdène et au tungstène, les effets nuisibles des éléments susmentionnés, sauf le fer, sont évités en séparant le titane de ces éléments et de divers autres, dont le zinc, le cadmium, le bismuth et le phosphate, par extraction au chloroforme de son complexe de cupferron en milieu ammoniacal contenant du tartrate d'ammonium et de l'acide EDTA comme agents complexants. Le manganèse nuit à l'extraction du titane parce que l'air l'oxyde en manganèse-III en milieu alcalin. Ceci conduit ensuite à l'extraction incomplète du titane, probablement parce qu'il est réduit par catalyse en titane-III. Cette interférence est éliminée en extrayant le titane en milieu réducteur composé de sulfite de sodium. Le fer est partiellement coextrait en tant que complexe de cupferron dans les conditions utilisées pour la séparation du titane. Cependant, toute interférence du fer-III coextrait est éliminée en le réduisant en fer-II avec de l'acide ascorbique avant formation du complexe. Jusqu'à 20 mg de fer et jusqu'à au moins 5 mg respectivement de zirconium, de thorium, d'étain-IV, d'aluminium et d'antimoine-III, qui sont également partiellement coextraits, peuvent être présents durant la formation du complexe sans nuire aux résultats obtenus pour le titane (1,3).

Dans la méthode à suivre pour le fer, l'acier et les alliages à base de nickel, toute interférence de la part du fer et des ions colorés est évitée en les séparant du titane par électrolyse avec cathode en mercure. Dans les méthodes à suivre pour les alliages et métaux à l'aluminium, le titane est séparé de l'aluminium, de même que du chrome, du cobalt et du nickel, par extraction au chloroforme de son complexe de cupferron en milieu d'acide sulfurique dilué. Le fer-III, le cuivre-II et le vanadium-V sont également coextraits dans de telles conditions, quoique de très petites quantités soient généralement présentes dans les métaux à l'aluminium de haute pureté.

Le fer et le cuivre présents dans les alliages à l'aluminium sont séparés du titane par électrolyse avec cathode en mercure (2). Le vanadium n'est pas séparé du titane par ce procédé, et plus de 1 mg environ nuira à la formation du complexe (3). Jusqu'à au moins 3 mg de cuivre-II (2) et jusqu'à 1 mg de cobalt, de nickel ou de molybdène peuvent être présents au cours de la formation du complexe sans trop fausser les résultats (3).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux métaux au molybdène, au tungstène et à l'aluminium contenant de 0,0005 à 0,2% environ de titane, de même qu'au fer à l'acier et aux alliages à base d'aluminium et de nickel contenant jusqu'à environ 3% de titane.

MATÉRIEL

CATHODE EN MERCURE.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE TITANE, 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1668 g de dioxyde de titane pur en le chauffant dans une fiole d'Erlenmeyer de 125 mL avec 8 g de sulfate d'ammonium et 25 mL d'acide sulfurique concentré. Refroidir la solution, puis, en utilisant de l'acide sulfurique à 5% pour laver la fiole, transvider la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL contenant environ 350 mL d'eau. Diluer la solution jusqu'à environ 480 mL avec de l'acide sulfurique à 5%, puis la refroidir jusqu'à la température ambiante et la diluer jusqu'au plein volume avec la même solution d'acide. Préparer une solution de 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'acide sulfurique à 5%. Préparer fraîchement la solution selon les besoins.

SOLUTION DE DIANTIPYRYLMÉTHANE, 3% m/V dans de l'acide chlorhydrique à 1 M. Dissoudre 6 g de méthylène-4,4' diantipyrine dans 50 mL d'eau contenant 17 mL d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 10 mL de la solution d'acide ascorbique à 10%, puis filtrer la solution et la diluer jusqu'à 200 mL avec de l'eau. À préparer fraîchement tous les deux jours.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE, 10% m/V. À préparer fraîchement tous les deux jours.

SOLUTION D'EDTA ET DE SELS DE DISODIUM, 10% m/V. Dissoudre 20 g de réactif dans environ 150 mL d'eau chaude, puis refroidir la solution et la diluer jusqu'à 200 mL.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM, 25% m/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 9 M. Diluer 385 mL d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CUPFERRON, 5% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins, avec filtration le cas échéant.

SOLUTION DE SULFITE DE SODIUM, 10% mV. À préparer fraîchement selon les besoins.

ACIDE SULFURIQUE, 5 et 50% V/V.

ACIDE PERCHLORIQUE, 5% V/V.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM, 25 et 50% m/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 25% V/V.

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 5 mL d'acide sulfurique à 50% dans six béchers de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les cinq derniers béchers 1, 2, 3, 5 et 7,5 mL, respectivement, de la solution titrée de titane diluée à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Ajouter 2 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 25% et 5 mL de la solution d'acide ascorbique à 10% dans chaque bécher, puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de chaque solution résultante à 6,5 ± 0,5 (note 1) avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 9 M dans chaque solution, puis les transvider dans des flacons volumétriques de 100 mL et les refroidir jusqu'à la température ambiante. Ajouter 10 mL

de la solution de diantipyrylméthane à 3%, diluer les solutions jusqu'au plein volume avec de l'eau, bien mélanger et laisser reposer pendant au moins 30 minutes pour compléter la formation du complexe (note 2). Mesurer l'absorbance de chaque solution, à 390 nm, contre le blanc comme solution de référence, en utilisant des cellules de 10 mm. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en titane par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

A - Métaux au molybdène et au tungstène

Mettre de 0,25 à 0,5 g de l'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 0,5 mg de titane dans un bécher en Téflon de 250 mL. Ajouter 5 mL respectivement d'eau et d'acide sulfurique à 50%, puis couvrir le bécher avec un ccuvercle en Téflon et ajouter 2 mL respectivement d'acides fluorhydrique, nitrique et chlorhydrique concentrés. Chauffer la solution à feu doux jusqu'à dissolution de l'échantillon et disparition des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution et laver les parois du bécher avec de l'acide sulfurique à 5%. Évaporer encore un fois la solution en vapeurs de trioxyde de soufre afin d'assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique (note 3), puis la refroidir jusqu'à la température ambiante.

Dans l'ordre, ajouter environ 5 mL d'acide sulfurique à 5%, 10 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 25%, 5 mL de la solution EDTA à 10%, 10 mL de la solution de sulfite de sodium à 10% et un petit morceau de papier de tournesol rouge à la solution. Neutraliser la solution avec la solution d'hydroxyde de sodium à 50% environ (note 4) et laisser refroidir jusqu'à la température ambiante. À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 8,0 ± 0,1 avec la solution d'hydroxyde de sodium à 25% et, au besoin, de l'acide chlorhydrique à 25%, puis transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL et ajouter 10 mL de la solution de cupferron à 5% (notes 5 et 6). Bien mélanger la solution, puis ajouter 5 mL de chloroforme, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer l'extrait chloroformique dans un bécher de 100 mL. Extraire la solution trois autres fois en utilisant 5 mL de chloroforme et en agitant pendant 2 minutes chaque fois (note 7). Combiner les extraits et évaporer l'extrait résultant jusqu'à siccité dans un bain-marie. Ajouter 5 mL respectivement d'acide sulfurique à 50%, d'eau et d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés aux résidus. Couvrir le bécher et faire bouillir la solution afin de détruire toute matière organique, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre (note 8). Refroidir la solution et laver les parois du bécher avec un peu d'acide sulfurique à 5% et évaporer la solution de nouveau jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre.

Si l'échantillon contient 75 µg ou moins de titane, diluer les solutions échantillon et à blanc résultantes en ajoutant environ 5 mL d'acide sulfurique à 5%. Ajouter 2 mL de la solution de tartrate d'ammonium à 25% et 5 mL de la solution d'acide ascorbique à 10% à chaque solution, puis procéder à la neutralisation des solutions (note 9) et à la formation du complexe titane-diantipyrylméthane comme il est indiqué ci-dessus. Mesurer l'absorbance de la solution échantillon contre le blanc et déterminer la teneur en titane de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Si l'échantillon contient plus de 75 µg de titane, diluer les solutions échantillon et à blanc en ajoutant environ 10 mL d'acide sulfurique à 5%. S'il y a lieu, filtrer les solutions à l'aide de papier Whatman n° 40 dans des flacons volumétriques de 50 mL, laver le bécher et le papier avec de l'acide sulfurique à 5%, puis diluer les solutions jusqu'au plein volume avec la même solution d'acide. Verser une partie aliquote identique de 5 ou 10 mL de chaque solution dans des béchers de 100 mL, ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50% (c.-à-d. 4 ou 3 mL respectivement) pour qu'environ 2,5 mL d'acide

concentré soient présents (note 10), puis procéder à la formation du complexe et à la détermination subséquente de la teneur en titane de la partie aliquote comme il est indiqué ci-dessus.

B - Fer, acier et alliages à base de nickel

Décomposer de 0,25 à 0,5 g de l'échantillon contenant jusqu'à 7,5 mg de titane comme il est indiqué en A ci-dessus, en utilisant 5 mL d'acide perchlorique concentré au lieu d'acide sulfurique (note 11). Évaporer deux fois la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide perchlorique, après avoir lavé les parois du bécher avec de l'acide perchlorique à 5% afin d'assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, puis ajouter environ 50 mL d'eau et chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. S'il y a lieu, filtrer la solution à l'aide de papier Whatman n° 40 dans une cellule à cathode en mercure afin d'éliminer tout carbone graphitique ou trioxyde de tungstène présent. Laver le bécher et le papier avec de l'acide perchlorique à 5%, puis jeter le papier. Diluer la solution jusqu'à environ 75 mL avec de l'acide perchlorique à 5%, puis l'électrolyser pendant 45 minutes à 10 A environ. À l'aide de papier Whatman n° 541, filtrer l'électrolyte dans un bécher de 250 mL et laver la cellule à cathode et le papier avec de l'acide perchlorique à 5%. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré au filtrat et évaporer la solution jusqu'à ce qu'il ne reste que quelques gouttes d'acide perchlorique. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50% évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre, puis procéder à la formation du complexe et à la détermination subséquente de la teneur en titane comme il est indiqué en A ci-dessus, sauf que dans le cas d'échantillons contenant plus de 75 µg de titane il faut diluer la solution finale jusqu'à 50 ou 500 mL selon la teneur prévue en titane.

C - Métaux à l'aluminium

Mettre de 0,25 à 0,5 g de l'échantillon dans un bécher de 250 mL, puis couvrir le bécher et ajouter 10 mL respectivement d'eau et d'acide sulfurique à 50% et 2 mL respectivement d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés. Chauffer le mélange jusqu'à dissolution de l'échantillon et disparition des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, laver les parois du bécher avec de l'acide sulfurique à 5% et évaporer la solution encore une fois jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter environ 50 mL d'eau et, s'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels.

Refroidir la solution résultante jusqu'à 10 ou 15°C dans un bain réfrigérant (note 12), puis la transvider dans un entonnoir à séparation de 125 mL en utilisant de l'acide sulfurique froid à 5% pour laver le bécher. Diluer la solution jusqu'à environ 100 mL avec la même solution d'acide et ajouter suffisamment de solution de cupferron froid à 5% (note 13) pour précipiter le titane et le fer. Bien mélanger la solution, puis ajouter 5 mL de chloroforme, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer l'extrait chloroformique dans un bécher de 100 mL. Extraire la solution une autre fois de la même façon en utilisant 1 ou 2 mL de la solution de cupferron (note 14) et 5 mL de chloroforme, puis l'extraire deux autres fois ou plus en l'agitant pendant environ 30 secondes chaque fois avec des portions de 5 mL de chloroforme jusqu'à que la couche de matière organique devienne incolore. Combiner les extraits ainsi obtenus au premier extrait et évaporer la solution jusqu'à siccité dans un bain-marie. Ajouter 5 mL respectivement d'acides nitrique et perchlorique concentrés aux résidus, puis couvrir le bécher et faire bouillir la solution afin de détruire toute matière organique. Enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à ce qu'il ne reste que quelques gouttes d'acide perchlorique. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50%, évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre, puis, selon la teneur prévue en titane, procéder à la formation du complexe et à la détermination subséquente de la teneur en titane comme il est indiqué en A ci-dessus.

D - Alliages à base d'aluminium

Décomposer de 0,25 à 0,5 g de l'échantillon contenant jusqu'à 7,5 mg de titane dans un bécher en Téflon de 250 mL selon la méthode décrite en C ci-dessus, puis ajouter 2 mL d'acide fluorhydrique concentré afin de dissoudre tout silicium présent. Après avoir évaporé la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre deux fois afin d'assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, dissoudre les sels dans 50 mL d'eau comme il est indiqué en C ci-dessus, puis transvider la solution dans une cellule à cathode en mercure tout en lavant le bécher avec de l'acide sulfurique à 5%. Diluer la solution jusqu'à environ 75 mL avec la même solution d'acide, puis procéder à la séparation avec cathode en mercure comme il est indiqué en B ci-dessus. À l'aide de papier Whatman n° 541, filtrer l'électrolyte dans un bécher de 250 mL tout en lavant la cellule et le papier avec de l'acide sulfurique à 5%. Évaporer la solution résultante jusqu'à environ 50 mL, puis la refroidir jusqu'à 10 ou 15°C dans un bain réfrigérant, la transvider dans un entonnoir à séparation de 125 mL et procéder à l'extraction au chloroforme-cupferron et à la détermination subséquente de la teneur en titane comme il est indiqué en C ci-dessus.

NOTES

1. Le réglage à ce pH est convenable bien que la solution devienne chaude.
2. Le complexe titane-diantipyrylméthane formé dans ces conditions est stable pendant au moins trois jours (1).
3. À ce stade-ci, le tungstène est présent sous forme de trioxyde de tungstène insoluble, jaune et hydraté.
4. Si la solution de tungstène est légèrement embrouillée, la chauffer à feu doux jusqu'à ce qu'elle devienne claire.
5. Jusqu'à 0,5 mg au moins de titane peut être séparé de grandes quantités de molybdène et du tungstène et de divers autres éléments par extraction au chloroforme-cupferron (1). Une quantité supérieure à cela peut probablement être extraite si on utilise plus de cupferron et si on augmente le nombre d'extractions.
6. Le complexe jaune distinctif de titane et de cupferron, qui précipite en milieu acidique, ne subit aucune précipitation et ne peut être observé à l'oeil nu en milieu alcalin (1).
7. Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autre solution de cupferron au cours des extractions subséquentes parce que l'excédent de cupferron n'est pas extrait en milieu alcalin, alors qu'il l'est en milieu acidique (1).
8. Il faut veiller à ce que la solution soit évaporée juste jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre. Si la solution entière est analysée, environ 2,5 mL d'acide sulfurique concentré doivent être présents avant la formation du complexe (note 10). Les solutions d'acide sulfurique ou autres solutions acidiques de titane ne doivent pas être évaporées jusqu'à siccité ou presque. Ceci peut causer de bas résultats pour le titane en raison de la difficulté à redissoudre les sels (4).
9. Si la solution n'est pas entièrement claire après réglage du pH à 6,5 ± 0,5 et que la solution résultante ait été acidifiée avec de l'acide chlorhydrique à 9 M, elle peut être clarifiée par filtration avant addition de la solution de diantipyrylméthane.
10. Si la solution résultante contient moins d'environ 2,5 mL d'acide sulfurique concentré, des résultats légèrement bas seront obtenus pour le titane probablement parce qu'il est partiellement hydrolysé durant le réglage du pH.
11. L'acide perchlorique est recommandé plutôt que l'acide sulfurique parce que le perchlorate de chrome est plus soluble que le sulfate.
12. Il faut également refroidir dans un bain réfrigérant le chloroforme, la solution de cupferron et l'acide sulfurique à 5%.
13. En général, de 4 à 5 mL de la solution de cupferron à 5% suffisent pour complexer 10 mg d'ion métallique (note 14).

14. Il y a précipitation complète du fer et du titane lorsqu'un précipité blanc transitoire résulte de l'excédent de cupferron.

EXACTITUDE

Voir tableaux 22 et 23, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

La méthode décrite en B peut également servir à doser le titane dans l'oxyde de nickel.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of titanium in high-purity molybdenum and tungsten metals with diantipyrylmethane after separation by extraction of its cupferron complex", Talanta, n° 16, pp. 1505-1511, 1969.

2. Rolko, V.H.E., "Spectrophotometric determination of titanium in iron, steel, non-ferrous alloys and silicate rocks with diantipyrylmethane", Mineral Sciences Division Report, MRP/MSL 80-105(IR), Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1980.

3. Donaldson, E.M., "Methods for the analysis of ores, rocks and related materials", Monographie 881, Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, pp. 105-109, 1974.

4. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.L., "Applied inorganic analysis", (2e éd.), New York, Wiley, p. 577, 1953.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU TUNGSTÈNE DANS LE FER ET L'ACIER PAR EXTRACTION AU CHLOROFORME DU COMPLEXE TUNGSTÈNE-THIOCYANATE-DIANTIPYRYLMÉTHANE

PRINCIPE

Le molybdène est séparé du tungstène, s'il y a lieu, par extraction au chloroforme sous forme de xanthate en milieu d'acide chlorhydrique à 1,5 M, et le tungstène est par la suite réduit en tungstène-V avec du chlorure stanneux en milieu d'acide sulfurique à 3,6 M et d'acide chlorhydrique à 5,8 M. La teneur en tungstène est déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 404 nm du complexe jaune de tungstène-V-thiocyanate-diantipyrylméthane, après extraction du complexe dans du chloroforme en milieu d'acide sulfurique à 2,4 M et d'acide chlorhydrique à 7,8 M contenant du fluorure d'hydrogène d'ammonium. À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe dans le chloroforme est de $1{,}51 \times 10^3 L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

INTERFÉRENCES

Jusqu'à 10 mg au moins de cobalt-II, de vanadium-V, d'uranium-IV, de niobium-V, de nickel, de bismuth, de cuivre-II, d'antimoine-V, d'aluminium, de manganèse-II, de titan-IV, de zirconium, de cadmium, de chrome-VI, d'arsenic-III, de tellure-IV et de phosphore-V, et jusqu'à 50 mg de fer-III et 20 mg de zinc ne nuisent pas à l'extraction du tungstène ni à son dosage subséquent. L'arsenic et le tellure sont réduits à l'état élémentaire durant la réduction du tungstène avec du chlorure stanneux. Cependant, toute interférence des précipités résultants peut être évitée durant l'extraction du tungstène en filtrant la solution à l'aide de laine de verre avant de procéder à l'extraction. En grandes quantités, le cuivre nuit à l'extraction par précipitation sous forme de thiocyanate cuivreux (1). Toute interférence de niobium et du titane, qui forment des complexes de thiocyanate colorés et extractibles (2,3), est évitée en les complexant avec du fluorure d'hydrogène d'ammonium avant la formation du complexe de tungstène (1).

Jusqu'à 0,25 mg de molybdène peut être présent dans la partie aliquote prise aux fins d'extraction sans fausser les résultats. En quantités supérieures à cela, toute interférence est évitée en séparant le molybdène du tungstène par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle en milieu d'acide chlorhydrique à 1,5 M. Le sélénium, qui est également nuisible, est séparé du tungstène de la même façon. Le cobalt-II, le bismuth, le nickel, le vanadium-V, le fer-III et l'étain-IV sont partiellement coextraits en tant que complexes de xanthate, alors que l'arsenic-III, le tellure-IV et l'antimoine-III sont complètement extraits dans ces conditions (1,4). Le cuivre forme un précipité jaune vif qui reste au-dessus de la couche chloroformique. Ce précipité est toutefois décomposé entièrement lorsque la couche aqueuse est chauffée afin de détruire l'excédent de xanthate (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,002 à 6% environ de tungstène; les matières ayant des concentrations supérieures à cela peuvent également être analysées avec un degré raisonnable de précision.

MATÉRIEL

ENTONNOIRS À SÉPARATION EN POLYPROPYLÈNE. 125 mL, genre piriforme.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE TUNGSTÈNE, 1 mg/mL. Dissoudre 0,8973 g de dihydrate de tungstate de sodium dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 500 mL. Préparer une solution de 25 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de

l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE DIANTIPYRYLMÉTHANE, 1% m/V dans de l'acide chlorhydrique à 20%. Dissoudre 0,5 g de méthylène-4,4' diantipyrine dans 25 mL d'eau contenant 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution jusqu'à 50 mL avec de l'eau. À préparer fraîchement tous les deux jours.

SOLUTION DE CHLORURE STANNEUX, 45% m/V. Dissoudre 22,5 g de dihydrate de chlorure stanneux dans de l'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution jusqu'à 50 mL avec de l'acide chlorhydrique concentré. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE THIOCYANATE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement tous les sept jours.

SOLUTION DE XANTHATE D'ÉTHYLE DE POTASSIUM, 20% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE FLUORURE D'HYDROGÈNE D'AMMONIUM, 10% m/V.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, 7,5 et 50% m/V.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM, 50% m/V.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 8 M. Diluer 340 mL d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à 500 mL avec de l'eau.

CHLOROFORME CONTENANT 1% V/V D'ACIDE THIOGLYCOLIQUE CONCENTRÉ. À préparer fraîchement selon les besoins.

CHLOROFORME. Degré réactif.

COURBES D'ÉTALONNAGE

À l'aide d'une burette, verser 1, 2, 4, 6, 8 et 12 mL, respectivement, de la solution titrée de tungstène diluée à 25 µg/mL dans six fioles d'Erlenmeyer de 125 mL et diluer chaque solution jusqu'à environ 15 mL avec de l'eau. Verser 15 mL d'eau dans une septième fiole, laquelle constitue le blanc. Ajouter 10 mL d'acide sulfurique concentré, 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL de la solution de chlorure stanneux à 45% dans chaque fiole, bien mélanger après chaque addition, puis placer les fioles dans un bain-marie maintenu à environ 100°C pendant 30 minutes. Retirer les fioles et refroidir les solutions jusqu'à 10 ou 15°C dans un bain réfrigérant.

Transvider les solutions résultantes dans des entonnoirs à séparation de 125 mL, en polypropylène, marqués à environ 75 mL et laver chaque fiole trois fois avec de l'acide chlorhydrique concentré, froid, tiré d'un flacon-laveur en plastique. Ajouter les eaux de lavage dans les entonnoirs correspondants et diluer les solutions jusqu'à 75 mL avec de l'acide chlorhydrique concentré, froid. Dans l'ordre, ajouter 10 mL de la solution de fluorure d'hydrogène d'ammonium à 10%, 10 mL de la solution de thiocyanate de potassium à 20% (note 1) et 2 mL de la solution de diantipyrylméthane à 1% dans chaque entonnoir et bien mélanger. Ajouter 10 mL de chloroforme contenant de l'acide thioglycolique à 1% (note 2), puis fermer chaque entonnoir hermétiquement et agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis drainer la phase chloroformique dans un entonnoir à séparation de 60 mL, en verre. Extraire les solutions deux autres fois de la même façon en utilisant 0,5 mL de la solution de diantipyrylméthane chaque fois et des portions de 5 et 3 mL de chloroforme, respectivement (note 3), puis laver la phase aqueuse en l'agitant pendant 30 secondes avec 3 mL de chloroforme. Ajouter ces extraits au premier extrait, puis ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 8 M à l'extrait résultant et agiter l'entonnoir pendant environ 30 secondes (note 4). Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis filtrer l'extrait chloroformique au travers d'un tampon d'ouate épais dans un flacon volumétrique sec de 25 mL. Laver la phase aqueuse deux fois avec des portions de 2 ou 3 mL de chloroforme contenant de l'acide thioglycolique. Filtrer les eaux de lavage dans le flacon volumétrique et diluer l'extrait jusqu'au plein volume avec du

chloroforme contenant de l'acide thioglycolique (note 5). Mesurer l'absorbance de l'extrait du blanc et celle des quatre extraits ayant la plus faible teneur en tungstène (note 6), à 404 nm, contre du chloroforme contenant de l'acide thioglycolique comme solution de référence, en utilisant des cellules de 20 mm. Mesurer l'absorbance de l'extrait du blanc et celle des cinq extraits ayant la plus forte teneur en tungstène de la même façon, en utilisant des cellules de 10 mm. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque extrait tungstène-thiocyanate-diantipyrylméthane en soustrayant la valeur correspondante obtenue pour le blanc. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en tungstène par rapport à l'absorbance pour chaque série de mesures.

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Faible teneur en molybdène

Mettre de 0,2 à 1 g de l'échantillon dans un bécher de 400 mL, ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis couvrir le bécher et chauffer le mélange à feu doux jusqu'à dissolution de l'échantillon. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et chauffer la solution jusqu'à décomposition de tout carbure présent. Enlever le couvercle, ajouter 3 ou 4 gouttes d'acide fluorhydrique concentré et évaporer la solution jusqu'à siccité afin d'éliminer l'acide nitrique. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau dans le bécher et chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. Ajouter 30 mL de la solution d'acide tartrique à 50%, refroidir la solution jusqu'à la température ambiante et ajouter avec soin 25 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 50%. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, la transvider dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau (notes 7 et 8).

Verser une partie aliquote de 4 à 10 mL de la solution résultante, ne contenant pas plus de 0,25 mg de molybdène, dans une fiole d'Erlenmeyer de 125 mL. Verser une partie aliquote identique du blanc dans une autre fiole. Diluer chaque solution jusqu'à environ 15 mL avec de l'eau et procéder à la réduction et à l'extraction du tungstène comme il est indiqué ci-dessus. Mesurer l'absorbance des extraits des solutions échantillon et à blanc comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant des cellules de 10 ou 20 mm selon le cas. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour l'extrait de la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour l'extrait du blanc et déterminer la teneur en tungstène de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Forte teneur en molybdène

Si la partie aliquote prise aux fins d'analyse contient plus de 0,25 mg de molybdène, verser des parties aliquotes identiques des solutions échantillon et à blanc dans des entonnoirs à séparation de 60 mL marqués à 25 mL. Ajouter 4,5 mL d'acide chlorhydrique à 8 M dans chaque entonnoir et diluer les solutions jusqu'au trait avec de l'eau. Ajouter 10 mL de chloroforme dans chaque entonnoir, puis ajouter 2 mL de la solution fraîchement préparée de xanthate d'éthyle de potassium à 20% (note 9), fermer les entonnoirs et extraire immédiatement en agitant les entonnoirs pendant 1 minute. Attendre que les couches se séparent, puis drainer et jeter les phases chloroformiques. Continuer à extraire les solutions de la même façon en utilisant des portions de 0,3 à 0,5 mL de solution de xanthate et 5 mL de chloroforme chaque fois jusqu'à que la couche chloroformique devienne incolore (notes 11 et 12). Transvider les couches aqueuses résultantes dans des fioles d'Erlenmeyer de 125 mL et chauffer les solutions à feu doux afin d'éliminer le chloroforme résiduaire. Évaporer les solutions jusqu'à environ 15 mL, puis procéder à la réduction, à l'extraction et au dosage subséquent du tungstène comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Le thiocyanate de sodium ne peut être utilisé au lieu du thiocyanate de potassium parce qu'un dense précipité blanc de sulfate de sodium se formera dans la solution.

2. L'acide thioglycolique est ajouté au chloroforme afin de réduire les peroxydes organiques qui nuiraient en réoxydant le complexe de tungstène.
3. Étant donné la forte teneur en acide de la solution, certains sels peuvent précipiter durant l'extraction. Ceci ne nuit toutefois pas à l'extraction du tungstène.
4. Le fait d'agiter l'extrait avec de l'acide chlorhydrique à 8 M réduit la turbidité après que l'extrait est filtré et dilué jusqu'au plein volume avec du chloroforme contenant de l'acide thioglycolique.
5. Si le blanc ou l'extrait de tungstène est légèrement opalescent ou devient opalescent au repos, filtrer une portion convenable de l'extrait à travers deux papiers-filtres secs Whatman n° 42 avant de procéder à la mesure par spectrophotométrie.
6. L'absorbance de la solution chloroformique du complexe de tungstène-thiocyanate-diantipyrylméthane reste constante pendant au moins 24 heures.
7. Si un précipité d'oxydes hydreux est présent, le laisser se déposer avant de prélever une partie aliquote aux fins de dosage du tungstène.
8. Si l'échantillon est un acier à forte teneur en tungstène, il sera nécessaire de diluer la solution un peu plus avant de pouvoir prélever une partie aliquote aux fins de dosage. Dans ce cas, verser des parties aliquotes identiques des solutions échantillon et à blanc dans des flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 5 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 50%, diluer les solutions jusqu'au plein volume avec la solution d'acide tartrique à 7,5%, puis procéder comme il est indiqué.
9. La solution de xanthate devrait être ajoutée à l'aide d'une pipette dotée d'une ampoule à succion ou à l'aide d'un compte-gouttes gradué, et l'extraction devrait être effectuée sous une hotte aspirante. L'exposition prolongée aux vapeurs de xanthate peut provoquer une réaction allergique.
10. Étant donné l'instabilité de nombreux complexes de xanthate métallique, il est recommandé de procéder à l'extraction immédiatement après addition de la solution de chloroforme et de xanthate.
11. Une extraction en trois étapes avec un volume total de 4 mL de solution de xanthate d'éthyle de potassium à 20% suffit pour séparer 5 mg de molybdène. Cela suffit également pour la séparation de 5 mg d'arsenic, de sélénium ou de tellure.
12. Si l'échantillon contient du nickel, du vanadium ou du cobalt, l'extrait obtenu après séparation complète du complexe de molybdène de couleur rouge-pourpre ne sera pas incolore. Ces éléments sont partiellement coextraits en tant que xanthates, lesquels continuent à colorer l'extrait.

EXACTITUDE

Voir tableau 24, annexe A.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Spectrophotometric determination of tungsten in ores and steel by chloroform extraction of the tungsten-thiocyanate-diantipyrylmethane complex", Talanta, n° 22, pp. 837-841, 1979.

2. Fogg, A.G., Marriott, D.R. et Burns, D.T., "The spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate - Part I: A review of procedures", Analyst, n° 95, pp. 848-853, 1970.

3. Elwell, W.T. et Wood, D.F., "Analytical chemistry of molybdenum and tungsten", New York, Pergamon Press, p. 103, 1971.

4. Donaldson, E.M., "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media", Talanta, n° 23, pp. 411-416, 1976.

DOSAGE, PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE, DU VANADIUM DANS LE FER, L'ACIER ET LES ALLIAGES À BASE D'ALUMINIUM ET DE NICKEL PAR EXTRACTION AU CHLOROFORME DU COMPLEXE N-BENZOYLE-N-PHÉNYLHYDROXYLAMINE

PRINCIPE

Le chrome est séparé du vanadium, s'il y a lieu, par électrolyse avec cathode en mercure en milieu d'acide perchlorique à 2%. La teneur en vanadium est par la suite déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance, à 475 nm, du complexe rouge de vanadium-V et de N-benzoyle-n-phénylhydroxylamine (NBPHA), après extraction du complexe dans du chloroforme en milieu d'acide sulfurique à 2 M et d'acide fluorhydrique à 4 M contenant du persulfate d'ammonium comme oxydant. À cette longueur d'onde, l'absorptivité molaire du complexe est de $4{,}28 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

INTERFÉRENCES

Le magnésium, le calcium, l'aluminium, le manganèse-II, le cobalt, le nickel, le cuivre-II, le cadmium, le zinc, le bismuth, l'arsenic-V, l'antimoine-III, l'antimoine-V et l'étain-IV, jusqu'à au moins 500 mg de fer, de niobium, de tantale, de titane ou de zirconium et jusqu'à 50 mg de molybdène ou de tungstène ne nuisent pas à la détermination de la teneur en vanadium. Le chrome et le cérium sont nuisibles s'ils sont présents à l'état hexavalent et tétravalent, respectivement. Toute interférence du chrome ou du cérium, en quantité allant jusqu'à environ 10 mg, est éliminée en les réduisant à l'état trivalent avec du fer-II. Le vanadium est également réduit par le fer-II, mais il est par la suite réoxydé en vanadium-V avec du persulfate d'ammonium. Le chrome-III et le cérium-III ne sont pas réoxydés dans ces conditions, sauf peut-être en présence d'argent. S'il y a plus de 10 mg de chrome, toute interférence est évitée en le séparant du vanadium par électrolyse avec cathode en mercure (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0005 à 0,15% environ de vanadium. Il est toutefois possible d'analyser des matières ayant des concentrations supérieures à cela si une partie aliquote convenable d'une solution d'acide sulfurique de l'échantillon est prise.

MATÉRIEL

CATHODE EN MERCURE.

ENTONNOIRS À SÉPARATION EN POLYPROPYLÈNE. 125 mL, genre piriforme.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE VANADIUM, 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1785 g de pentoxyde de vanadium pur (note 1) en le chauffant avec 50 mL d'acide sulfurique à 50% et 5 mL d'acide nitrique concentré. Évaporer la solution résultante jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre, puis la refroidir jusqu'à la température ambiante et la diluer jusqu'à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution de 25 µg/mL en dilvant 25 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'eau. Préparer fraîchement la solution diluée selon les besoins.

SOLUTION DE NBPHA, 0,1% m/V dans du chloroforme. À conserver dans une bouteille brune.

SOLUTION DE SULFATE D'AMMONIUM FERREUX, 10% m/V. Dissoudre 5 g d'hexahydrate de sulfate d'ammonium ferreux dans environ 30 mL d'eau contenant 1 mL d'acide sulfurique à 50% et diluer la solution jusqu'à 50 mL avec de l'eau. À préparer fraîchement selon les besoins.

SOLUTION DE PERSULFATE D'AMMONIUM, 10% m/V. À préparer fraîchement selon les besoins.

ACIDE SULFURIQUE, 12,5 M. Ajouter 695 mL d'acide sulfurique concentré, lentement et en brassant, à

275 mL d'eau dans un bécher en pyrex de 1500 mL. Laisser refroidir la solution jusqu'à la température ambiante, puis la transvider dans un flacon volumétrique de 1 L et la diluer jusqu'au plein volume avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE, 50% V/V.

ACIDE FLUORHYDRIQUE, 25 M. Diluer 218 mL d'acide fluorhydrique concentré jusqu'à 250 mL avec de l'eau dans une bouteille en plastique.

CHLOROFORME, sans alcool. Réactif de qualité chromatographique. Épurer du chloroforme réactif en le lavant 5 ou 6 fois avec de l'eau, puis en le distillant après séchage sur chlorure de calcium (2).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 8 mL d'acide sulfurique à 12,5 M dans sept entonnoirs à séparation de 125 mL, en polypropylène, marqués à environ 50 mL, puis ajouter à la burette dans les six derniers entonnoirs 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mL, respectivement, de la solution titrée de vanadium diluée à 25 µg/mL. Le contenu du premier entonnoir constitue le blanc. Dans l'ordre, ajouter 8 mL d'acide fluorhydrique à 25 M et 4 mL de la solution de sulfate d'ammonium ferreux à 10% dans chaque entonnoir, puis diluer les solutions jusqu'à environ 40 mL avec de l'eau et bien mélanger. Ajouter 5 mL de la solution de persulfate d'ammonium à 10%, diluer les solutions jusqu'à 50 mL avec de l'eau et bien mélanger. Ajouter 10 mL de la solution de chloroforme et de NBPHA à 0,1% dans chaque entonnoir, puis les fermer et les agiter pendant 2 minutes. Attendre quelques minutes pour que les couches se séparent, puis filtrer l'extrait chloroformique à travers un tampon d'ouate dans un flacon volumétrique sec de 25 mL. Extraire la solution trois autres fois de la même façon en utilisant 5, 3 et 3 mL de la solution de NBPHA, respectivement. Combiner les extraits, puis laver l'entonnoir et le tampon d'ouate avec 1 ou 2 mL de chloroforme et diluer l'extrait jusqu'au plein volume avec du chloroforme (note 2). Mesurer l'absorbance de chaque extrait résultant, à 475 nm, contre du chloroforme comme solution de référence, en utilisant des cellules de 20 mm. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour chaque extrait de vanadium et de NBPHA en soustrayant celle obtenue pour l'extrait du blanc. Tracer une courbe indiquant, en microgrammes, la teneur en vanadium par rapport à l'absorbance.

MARCHES À SUIVRE

Dans ces marches à suivre, un blanc est préparé de pair avec les échantillons.

Teneur en chrome: 10 mg ou moins

Mettre de 0,1 à 0,5 g de l'échantillon dans un bécher en Téflon de 250 mL et ajouter 5 mL d'eau, 8 mL d'acide sulfurique à 12,5 M et 2 mL d'acide fluorhydrique concentré. Couvrir le bécher à l'aide d'un couvercle en Téflon, ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et chauffer le mélange à feu doux jusqu'à dissolution de l'échantillon et disparition des oxydes d'azote. Enlever le couvercle et évaporer la solution en vapeurs de trioxyde de soufre, puis refroidir la solution et laver les parois du bécher avec de l'eau. Évaporer la solution encore une fois en vapeurs de trioxyde de soufre afin d'assurer l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir la solution, ajouter 5 mL d'eau et laisser refroidir jusqu'à la température ambiante (note 3).

Juste avant de procéder à l'extraction, ajouter 8 mL d'acide fluorhydrique à 25 M (note 4) aux solutions échantillon (note 5) et à blanc résultantes. Transvider les solutions dans des entonnoirs à séparation de 125 mL, en polypropylène, et, après addition des volumes recommandés des solutions de sulfate d'ammonium de fer-II et de persulfate d'ammonium, procéder à l'extraction du vanadium et à la mesure subséquente de l'absorbance comme il est indiqué ci-dessus. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour l'extrait de la solution échantillon en soustrayant celle obtenue pour l'extrait du blanc et déterminer la teneur en vanadium de l'extrait de la solution échantillon en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Teneur en chrome: supérieure à 10 mg

Mettre de 0,1 à 0,5 g de l'échantillon dans un bécher en Téflon de 250 mL, puis couvrir le bécher à l'aide d'un couvercle en Téflon et ajouter 5 mL respectivement d'eau et d'acides perchlorique, nitrique et fluorhydrique concentrés. Ajouter 2 mL d'acide fluorhydrique concentré et chauffer le mélange à feu doux jusqu'à dissolution de l'échantillon (note 6) et disparition des oxydes d'azote. Enlever le couvercle, laver les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de copieuses vapeurs d'acide perchlorique. Refroidir la solution, ajouter environ 20 mL d'eau et, s'il y a lieu, chauffer la solution à feu doux afin de dissoudre les sels. Le cas échéant, filtrer la solution à l'aide de papier Whatman n° 40 dans une cellule à cathode en mercure et laver le bécher et le papier avec de l'eau. Jeter le papier. Diluer la solution résultante jusqu'à environ 200 mL avec de l'eau et l'électrolyser pendant 45 minutes à environ 10 A. À l'aide de papier Whatman n° 541, filtrer l'électrolyte dans un bécher en pyrex de 400 mL et laver la cellule et le papier avec de l'eau. Jeter le papier et évaporer le filtrat jusqu'à siccité. Laver les parois du bécher avec de l'eau, ajouter 8 mL d'acide sulfurique à 12,5 M et évaporer la solution jusqu'à l'apparition des vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter 5 mL d'eau et laisser refroidir jusqu'à la température ambiante. Transvider la solution dans un entonnoir à séparation de 125 mL, en polypropylène, ajouter 8 mL d'acide fluorhydrique à 25 M et les volumes recommandés des solutions de sulfate d'ammonium de fer-II et de persulfate d'ammonium, puis procéder à l'extraction et au dosage subséquent du vanadium comme il est indiqué ci-dessus.

NOTES

1. Si la pureté du pentoxyde de vanadium est douteuse, la teneur en vanadium du réactif peut être déterminée comme suit (3), et la solution titrée peut être préparée en conséquence:

   Mettre 0,2000 g de pentoxyde de vanadium dans un bécher de 250 mL, ajouter environ 10 mL d'eau et 6 mL d'acide sulfurique à 50% et chauffer le mélange à feu doux jusqu'à dissolution de l'oxyde. Diluer la solution jusqu'à environ 125 mL avec de l'eau, puis ajouter 1 g de sulfite de sodium par petites portions afin de réduire le vanadium en vanadium-IV. Faire bouillir la solution dans le bécher découvert pendant 15 à 20 minutes afin de chasser l'excédent de bioxyde de soufre. La solution étant encore chaude, la titrer avec une solution normale de permanganate de potassium à 0,1 N (0,02 M) (1 mL = 5,094 mg de vanadium), qui a été antérieurement normalisée contre de l'oxalate de sodium (4), jusqu'à ce que la couleur de la solution commence à virer d'un jaune pur. Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui obtenu pour un blanc préparé de la même façon.
   Puis,

$$\% \text{ V} = \frac{(\text{V} - \text{v}) \times \text{N} \times 50{,}94}{\text{mass of } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ taken (mg)}} \times 100$$

   où:

   V = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium requise par le pentoxyde de vanadium

   v = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium requise par le blanc

   N = normalité de la solution de permanganate de sodium

   Puis, la masse (g) de pentoxyde de vanadium requise pour la solution normale

$$= 0{,}1785 \times \frac{56{,}01}{\text{vanadium found (\%)}}$$

   où:

   56,01 = le pourcentage théorique de vanadium dans du pentoxyde de vanadium pur

1. À défaut de pentoxyde de vanadium, du métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) peut être utilisé pour préparer la solution titrée de vanadium. Toutefois, la pureté du réactif doit être vérifiée comme il est indiqué ci-dessus.

2. L'absorbance de l'extrait chloroformique du complexe vanadium-NBPHA reste constante pendant au moins 24 heures.
3. Les échantillons contenant plus de 0,15% de vanadium peuvent être analysés si la solution est diluée jusqu'au plein volume avec de l'eau dans un flacon volumétrique de dimensions appropriées et si une partie aliquote convenable (jusqu'à 20 mL) de la solution résultante est prise. Suffisamment d'acide sulfurique à 12,5 M doit être ajouté à la partie aliquote contenue dans l'entonnoir à séparation pour que la concentration de la solution finale soit de 2 M lorsque diluée à 50 mL avant extraction du vanadium.
4. L'acide fluorhydrique doit être ajouté juste avant de procéder à l'extraction parce qu'il se volatilise lorsque la solution est laissée au repos pendant quelque temps à température ambiante.
5. S'il y a du carbone graphitique, filtrer la solution échantillon résultante dans l'entonnoir à séparation à l'aide de papier Whatman n° 40 et d'un entonnoir en plastique.
6. Il peut être nécessaire d'ajouter plus d'acide nitrique et chlorhydrique afin d'obtenir une dissolution complète.

EXACTITUDE

Voir tableau 25, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut également servir à doser le vanadium dans les métaux au niobium, au tantale, au titane et au zirconium de haute pureté, de même que dans les arséniures de cobalt et de nickel.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M., "Determination of vanadium in refractory metals, steel, cast iron, alloys and silicates by extraction of an NBPHA complex from a sulphuric-hydrofluoric acid medium", Talanta, n° 17, pp. 583-591, 1970.

2. Priyadarshini, U. et Tandon, S.G., "Spectrophotometric determination of vanadium (V) with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine", Anal Chem, n° 33, pp. 435-438, 1961.

3. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I., "Applied inorganic analysis", (2e éd.), New York, Wiley, pp. 458-459, 1953.

4. Idem, pp. 186-187.

DOSAGE, PAR ABSORPTION ATOMIQUE, DU ZINC DANS LES MÉTAUX AU NICKEL, AU MOLYBDÈNE ET AU TUNGSTÈNE DE HAUTE PURETÉ APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DU COMPLEXE THIOCYANATE-DIANTIPYRYLMÉTHANE

PRINCIPE

Le zinc est séparé des éléments matriciels par extraction au chloroforme du complexe à association ionique de thiocyanate-diantipyrylméthane de zinc, à pH de 3,25, en milieu d'acide citrique contenant de la thio-urée et du fluorure d'hydrogène d'ammonium ou de l'acide fluorhydrique comme agents complexants. Le zinc est par la suite ré-extrait dans une solution diluée de chlorure d'ammonium et d'hydroxyde d'ammonium, et sa teneur est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique, à 213,9 nm, dans une flamme oxydante air-acétylène en milieu d'acide chlorhydrique à 1% (1,2).

INTERFÉRENCES

Comme il est indiqué dans la méthode de dosage du cobalt par absorption atomique (p. 48), jusqu'à 5 mg de fer-III et 10 mg respectivement de cuivre-II, de cadmium, de plomb, de manganèse-II, de vanadium-V, de zirconium, de titane-IV, de bismuth, d'étain-IV, d'antimoine-V, de chrome-III, de chrome-VI, d'arsenic-V et de phosphore-V ne nuisent pas à l'extraction du zinc sous forme de complexe de thiocyanate-diantipyrylméthane dans des solutions contenant jusqu'à 1 g de nickel (1). Bien que 3 ou 4 mg de fer-III nuisent à l'extraction du cobalt dans des solutions contenant de grandes quantités de molybdène et de tungstène, et que plus de 0,5 mg de phosphore-V nuise à l'extraction du cobalt dans des solutions contenant du tungstène, ces quantités de fer et de phosphore ne nuisent pas à l'extraction du zinc à partir de ces solutions parce qu'il est extrait de préférence au cobalt. Jusqu'à au moins 2 mg et 5 mg de phosphore-V ne nuisent pas à l'extraction du zinc dans des solutions contenant 1 g de tungstène et de molybdène, respectivement. Le zinc est complètement extrait des solutions de molybdène et de tungstène contenant au moins 5 mg respectivement de fer-III, de cuivre-II, de vanadium-V, de titane-IV, de chrome-VI et d'arsenic-V et au moins 10 mg respectivement du reste des éléments mentionnés ci-dessus (2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode est applicable aux échantillons contenant de 0,0001 à 0,1% environ de zinc.

RÉACTIFS

SOLUTION TITRÉE DE ZINC, 100 µg/mL. Dissoudre 0,1000 g de zinc pur dans environ 20 mL d'eau contenant 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer la solution jusqu'à siccité. Dissoudre les sels dans de l'eau et diluer la solution jusqu'à 1 L. Préparer une solution de 10 µg/mL en diluant 20 mL de cette solution-mère jusqu'à 200 mL avec de l'eau.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 1% V/V.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Verser 1 mL d'acide chlorhydrique concentré dans six flacons volumétriques de 100 mL, puis ajouter à la burette dans les cinq premiers béchers 1, 2, 4, 6 et 8 mL, respectivement, de la solution titrée de zinc diluée à 10 µg/mL. Le contenu du dernier flacon constitue la solution d'étalonnage zéro. Diluer chaque solution jusqu'au plein volume avec de l'eau.

MARCHES À SUIVRE

Après décomposition de l'échantillon (note 1) selon la méthode appropriée décrite pour le cobalt (p. 49), procéder à l'extraction du zinc

(note 2), et de tout cobalt présent, puis au traitement de la solution comme il est indiqué dans la méthode susmentionnée.

Mesurer l'absorbance des solutions échantillon et à blanc, à 213,9 nm, dans une flamme oxydante air-acétylène (note 3). Déterminer la teneur en zinc, en milligrammes, des solutions en comparant les valeurs obtenues à celles obtenues concurremment pour les solutions d'étalonnage ayant des concentrations légèrement supérieures et inférieures en zinc. Corriger le résultat obtenu pour la solution échantillon en soustrayant celui obtenu pour le blanc.

NOTES

1. Dans cette méthode, un blanc, dilué à 25 mL, devrait être préparé de pair avec les échantillons.
2. Bien que le pH de la solution doive être maintenu entre 3,20 et 3,30 au cours de l'extraction si l'on veut déterminer la teneur et du zinc et du cobalt, il n'est pas nécessaire de contrôler le pH de façon aussi rigoureuse si l'on ne veut déterminer que la teneur en zinc (1,2). Le zinc est complètement extrait lorsque le pH est maintenu entre 1,4 et 3,9 (1). Toutefois, afin de réduire autant que possible la coextraction du fer, qui est difficile à complexer avec de l'acide citrique sous un pH de 3 environ, il est recommandé de maintenir le pH de la solution entre 3,20 et 3,80 pour l'extraction du zinc.
3. S'il est nécessaire de diluer la solution, en diluer une partie aliquote jusqu'à un volume approprié avec de l'acide chlorhydrique à 1%.

EXACTITUDE

Voir tableau 26, annexe A.

AUTRES APPLICATIONS

La méthode décrite pour les métaux au molybdène et au tungstène peut également servir à doser le zinc dans les métaux au niobium et au tantale de haute pureté.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. et Rolko, V.H.E., "Determination of cobalt and zinc in nickel metal by atomic-absorption spectrophotometry after separation by simultaneous chloroform extraction of their thiocyanate-diantipyrylmethane complexes", Bulletin Division des sciences minérales, TB 93, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1967.

2. Donaldson, E.M., Charette, D.J. et Rolko, V.H.E., "Determination of cobalt and zinc in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals by atomic-absorption spectrophotometry after separation by extraction", Talanta, n° 16, pp. 1305-1310, 1969.

ANNEXE A

Dans les tableaux qui suivent, les abréviations NBS, BCS et PCMRC correspondent à National Bureau of Standards, British Chemical Standards et Projet canadien des matériaux de référence certifiés, respectivement. Les intervalles donnés dans la troisième colonne indiquent les résultats les plus bas et les plus hauts obtenus au cours des programmes de certification et utilisés par les organismes respectifs aux fins de certification. À l'exception des résultats indiqués au tableau 23, de même qu'au tableau 22 (expliqués en bas de page), tous les résultats sont ceux qu'a obtenus l'auteur au cours de l'élaboration de la méthode en cause ou au cours des travaux effectués en collaboration avec le National Bureau of Standards, à Washington (D.C.). Sauf indication contraire en bas de page, les résultats sont tirés des articles ou rapports pertinents cités par l'auteur dans les Références à la fin de chaque chapitre.

Tableau 1 - Résultats obtenus pour l'aluminium dans le fer, l'acier et les alliages ferreux et non-ferreux NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Al)	Al trouvé (%)	
			Spectrophotométrie d'absorption atomique	Méthode spectrophotométrique violet de pyrocatéchol
NBS-14e Acier Siemens-Martin (proc. basique)	0,4 Mn, 0,2 Si	0,059*	0,062	0,060
NBS 19g Acier Siemens-Martin (proc. acide)	0,6 Mn, 0,2 Si, 0,4 Cr, 0,03 Ti, 0,03 Nb	0,030	0,028, (0,028†)	0,0012, 0,0009
NBS 55c Fer Siemens-Martin		0,003*	0,0016, 0,0011	0,0012, 0,0009
NBS 55e Fer Siemens-Martin		0,002 (0,001-0,003)	0,0008, 0,0006, (0,0011, 0,0007†)	--
NBS-61 Ferro-vanadium	31,2 V, 1,2 C, 3,6 Mn, 7,8 Si, 1,3 Ni, 0,7 Mo, 0,2 Ti, 0,2 P	0,02 (0,01-0,03)	0,021, 0,021	0,022
NBS-100A Acier au manganèse	0,4 C, 1,7 Mn, 0,2 Si	0,040 (0,039-0,042)	0,037, 0,037, (0,037†)	--
NBS-101F Acier au chrome 18 et nickel 10	10,0 Ni, 18,5 Cr, 0,9 Si, 0,3 V (0,0007 Al)♦	0,0057 § 0,0107 § 0,0207 §	0,056 $0,011_0$ $0,021_5$	-- -- --
NBS-106B Acier au chrome-molybdène-aluminium	0,5 Mn, 0,3 Si, 1,2 Cr, 0,2 Mo	1,07 (1,06-1,09)	--	$1,08_1$
NBS-125 Acier riche en silicium	0,1 Mn, 5,0 Si	0,261 (0,25-0,270)	0,266	0,263
NBS-170A Acier Siemens-Martin (proc. basique)	0,3 Mn, 0,3 Ti, 0,04 Zr	0,046 (0,036-0,058)	0,049, 0,048	0,046
BCS 326 Acier doux	0,3 Mn	0,005 (0,003-0,007)	--	0,0031, 0,0034
BCS-327 Acier doux	0,2 Mn, 0,1 V	0,020 (0,016-0,023)	0,019	0,017
BCS-328 Acier doux	0,4 Mn, 0,2 V	0,048 (0,045-0,053)	0,050	0,048
BCS-329 Acier doux	0,1 Mn, 0,1 V	0,058 (0,052-0,062)	0,059	0,059
NBS-62B Bronze au manganèse	57,4 Cu, 38,0 Zn, 1,3 Mn, 1,0 Sn	0,97 (0,94-0,98)	0,956, 0,943	0,975

Tableau 1 (suite)

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Al)	Al trouvé (%)	
			Spectrophotométrie d'absorption atomique	Méthode spectrophotométrique violet de pyrocatéchol
NBS-158 Bronze au silicium	90,9 Cu, 2,7 Si, 1,3 Mn, 1,0 Sn	0,54 (0,53-0,56)	0,536	0,539
NBS-162A Alliage de nickel-cuivre	63,9 Ni, 30,6 Cu, 1,6 Mn, 0,9 Si	0,50 (0,49-0,50)	0,500	0,503
NBS-169 Alliage chauffage électrique	77,2 Ni, 20,3 Cr, 1,4 Si, 0,04 Zr	0,095 (0,087-0,105)	0,095	--
NBS-349 Alliage réfractaire	57,2 Ni, 19,5 Cr, 4,0 Mo, 3,1 Ti, 0,3 Si, 0,4 Mn, 14,0 Co, 0,08 Zr	1,23*	$1,22_3$	--
NBS-C1100 Laiton à cartouches	67,4 Cu, 32,2 Zn	0,008	0,0079	0,0075
NBS-C1101 Laiton à cartouches B	69,5 Cu, 30,3 Zn	0,0006	0,0002, 0,0002, 0,0002	--

* Résultats provisoires du NBS.

† Résultats entre paranthèses obtenus après fusion des matières insolubles avec 1 g d'un mélange de carbonate de soude à 75% et de trioxyde de bore à 25%.

♦ Moyenne de deux résultats (soit $0,0006_5$ et $0,0006_9$%) obtenus par la méthode d'absorption atomique.

§ Valeur comprend l'aluminium présent ♦ et celui ajouté à un échantillon de 1 g.

Tableau 2 - Résultats obtenus pour l'aluminium dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène

Matrice*	Al total présent (%)	Al trouvé (%)
Mo	0,0010	0,0009
	0,0050	0,0047
	0,0100	0,0098
	0,0250	$0,024_8$
	0,0500	$0,050_6$
	0,1000	$0,099_5$
W	0,0010	0,0012
	0,0050	0,0050
	0,0100	$0,010_1$
	0,0250	$0,024_4$
	0,0500	$0,049_2$
	0,1000	$0,099_0$

* Les métaux (0,5 g) utilisés pour préparer les échantillons synthétiques étaient dépourvus d'aluminium.

Tableau 3 - Résultats obtenus pour l'antimoine dans des alliages non-ferreux NBS et BCS et dans des barres de cuivre commercial PCMRC

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Sb)	Sb trouvé (%)	
			Méthode spectrophotométrique à l'iodure	Spectrophotométrie d'absorption atomique
NBS-C1101 Laiton à cartouches B	69,5 Cu, 30,3 Zn	0,012	0,012	0,011, 0,011
NBS-C1102 Laiton à cartouches C	72,9 Cu, 27,1 Zn	0,005	0,0049	0,0036
NBS-C1120 Laiton d'aluminium C	80,1 Cu, 18,1 Zn, 1,5 Al, 0,09 As	0,100*	0,092, 0,091	0,095
NBS-62B Bronze au manganèse	57,4 Cu, 38,0 Zn, 1,3 Mn, 1,0 Al, 1,0 Sn, 0,8 Fe	0,005 (0,005-<0,01)†	0,011, 0,011	0,009
NBS-63c Métal anti-friction au bronze phosphoreux	80,5 Cu, 9,4 Pb, 9,0 Sn, 0,2 P, 0,02 As	0,52 (0,50-0,54)	0,512, 0,510	0,513
NBS-127A Produit à souder	30,0 Sn, ~70 Pb, 0,13 As, 0,04 Bi	0,79 (0,78-0,80)	0,791	0,797, 0,792♦
BCS-183/1 Bronze	84,8 Cu, 5,0 Sn, 5,2 Zn, 3,5 Pb, 0,5 P, 0,14 As	0,24 (0,23-0,24)	0,234, 0,239	0,240
BCS-183/3 Métal à canons plombé	84,5 Cu, 6,7 Sn, 3,3 Zn, 3,4 Pb, 1,5 Ni, 0,15 As	0,25 (0,24-0,27)	0,252, 0,254	0,261
BCS-207/2 Métal à canons	87,3 Cu, 9,7 Sn, 1,6 Zn 0,7 Pb, 0,07 As, 0,04 Bi	0,10 (0,093-0,11)	0.093, 0.094	0.098
BCS-207 Bronze "C"	86,8 Cu, 9,8 Sn, 2,5 Zn 0,05 As	0,04 (0,03-0,05)	0,045, 0,044	0,043
PCMRC-SSC-2 Barre de cuivre	~100 Cu	0,0006	0,0005, 0,0005	--
PCMRC-SSC-4 Barre de cuivre	~100 Cu	0,0011	0,0013, 0,0013	--

* Résultats provisoires du NBS.

† Valeur certifiée fondée sur les deux résultats indiqués entre parenthèses.

♦ Dosage direct de l'antimoine, sans coprécipitation.

Tableau 4 - Résultats obtenus pour l'arsenic dans les alliages à base de cuivre NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% As)	As trouvé (%)
NBS-C1101 Laiton à cartouches B	69,5 Cu, 30,3 Zn	0,009	0,0098
NBS-C1102 Laiton à cartouches C	72,9 Cu, 27,1 Zn	0,004	0,0048
NBS-C1118 Laiton d'aluminium A	75,1 Cu, 21,9 Zn, 2,8 Al, 0,1 P	0,007	0,0074
NBS-C1119 Laiton d'aluminium B	77,1 Cu, 20,5 Zn, 2,1 Al, 0,1 P	0,040	0,040
NBS-C1120 Laiton d'aluminium C	80,1 Cu, 18,1 Zn, 1,5 Al, 0,1 Sb	0,090	0,090
NBS-62B Bronze au manganèse	57,4 Cu, 38,0 Zn, 1,3 Mn, 1,0 Al, 1,0 Sn, 0,8 Fe, 0.3 Pb, 0.3 Ni	0,004	0,0046
NBS-63c Métal anti-friction au bronze phosphoreux	80,5 Cu, 9,4 Pb, 9,0 Sn, 0,5 Sb, 0,3 Ni, 0,2 P, 0,1 Zn	0,023 (0,017-0,029)	0,023
NBS-124d Métal Ounce	83,6 Cu, 5,2 Pb, 5,1 Zn, 4,5 Sn, 1,0 Ni, 0,2 Fe, 0,2 Sb	0,02*	0,015
BCS-Laiton au manganèse "B"	58,8 Cu, 33,9 Zn, 1,0 Mn, 0,9 Fe, 1,6 Al, 1,8 Sn, 0,8 Pb, 1,0 Ni	0,03 (0,02-0,04)†	0,019
BCS-207 Bronze "C"	86,8 Cu, 9,8 Sn, 2,5 Zn, 0,4 Pb	0,05 (0,04-0,07)	0,057
BCS-183/1 Bronze	84,8 Cu, 5,0 Sn, 5,2 Zn, 3,5 Pb, 0,5 P, 0,5 Ni, 0,2 Sb	0,14 (0,12-0,14)	0,127, 0,129

* Résultats provisoires du NBS.

† Valeur certifiée fondée sur quatre résultats, soit 0,03, 0,04, 0,02 et 0,03%.

Tableau 5 - Résultats obtenus pour le bismuth dans les alliages non-ferreux NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Bi)	Bi trouvé (%)		
			Méthode spectrophotométrique à l'iodure	Spectrophotométrie d'absorption atom. Méthode Extraction DDTC*	Méthode Collecte du fer
NBS-C1100 Laiton à cartouches	67,4 Cu, 32,2 Zn	0,0010	0,0011	0,0011	0,0007
NBS-C1101 Laiton à cartouches B	69,5 Cu, 30,3 Zn	0,0004	0,0004	0,0003	--
NBS-C1102 Laiton à cartouches C	72,9 Cu, 27,1 Zn	0,0005	0,0006	0,0006	--
NBS-53d Métal anti-friction à base de plomb	9,9 Sb, 4,9 Sn	0,135 (0,12-0,143)	0,141	0,145	0,140†
NBS-54D Métal anti-friction à base d'étain	88,6 Sn, 7,1 Sb, 3,6 Cu, 0,6 Pb	0,044 (0,037-0,050)	0,048	0,050	--
NBS-127A Produit à souder	30,0 Sn, 0,8 Sb	0,036 (0,031-0,04)	0,039	0,035	--
BCS-178 Métal blanc "B"	84,0 Sn, 7,5 Sb, 4,1 Cu, 3,9 Pb	0,005 (0,003-0,008)♦	0,0030	0,0038	--
BCS-183/3 Métal à canons plombé	84,5 Cu, 6,7 Sn, 3,3 Zn, 3,4 Pb, 1,5 Ni	0,008 (0,007-0,010)	0,0072	0,0072	0,0068
BCS-207/2 Métal à canons	87,3 Cu, 9,7 Sn, 1,6 Zn, 0,7 Pb	0,04 (0,039-0,048)	0,042	0,045	0,041

* DDTC = Diéthyldithiocarbamate.

† Échantillon de 0,1 g prélevé.

♦ Valeur certifiée fondée sur les deux résultats indiqués entre parenthèses.

Tableau 6 - Résultats obtenus pour le bore dans le fer et l'acier NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% B)	B trouvé (%) Soluble dans l'acide	Insoluble dans l'acide	Soluble + insoluble
NBS-3 Fonte blanche	2,3 C, 0,4 Mn, 1,0 Si	0,0007 (0,0005-0,0008)*	$0,0011_5$	NT†	0,0012
			$0,0010_3$	NT†	0,0010
			$0,0010_4$	NT†	0,0010
NBS-151 Acier au bore	0,6 C, 1,0 Cr, 0,2 Mo	0,0027♦	0,00178	0,00101	0,0028
			$0,0018_7$	$0,0007_5$	0,0026
			$0,0018_9$	$0,0007_1$	0,0026
BCS-273 Acier doux	0,2 Cu, 0,3 W	$0,002_5$ (0,0015-0,0030)	$0,0023_3$	$0,0001_8$	0,0025
			$0,0022_4$	$,0000_8$	0,0023
			$0,0021_1$	$0,0001_6$	0,0023
BCS-327 Acier doux	0,2 Mn, 0,2 Cu	0,003 (0,0025-0,0040)	$0,0033_2$	NF†	0,0033
			$0,0033_9$	$0,0001_4$	0,0035
			$0,0034_3$	$0,0000_3$	0,0035
BCS-328 Acier doux	0.4 Mn, 0.2 V, 0.2 Co	0,004 (0,0035-0,0050)	$0,0044_5$	$0,0002_9$	0,0047
			$0,0043_0$	$0,0004_0$	0,0047
			$0,0044_0$	$0,0003_8$	0,0048
BCS-329 Acier doux		0,008 (0,0070-0,0080)	$0,0078_5$	$0,00!0_3$	0,0089
			$0,0076_9$	$0,0014_3$	0,0091
			$0,0081_3$	$0,0011_2$	0,0093
BCS-330 Acier doux	0,5 Mn	0,007 (0,0070-0,0080)	$0,0081_1$	$0,0000_4$	0,0082
			$0,0081_6$	$0,0000_8$	0,0082
			$0,0081_2$	$0,0001_8$	0,0083

* Valeur certifiée fondée sur les deux résultats indiqués entre parenthèses.

† NT signifie nul trouvé.

♦ Résultats provisoires du NBS.

Tableau 7 - Résultats obtenus pour le chrome dans le fer, l'acier et les alliages non-ferreux NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (%)	Cr trouvé (%)
NBS-3 Fonte blanche	2,3 C, 0,4 Mn, 1,0 Si, 0,01 Mo, 0,01 V	0,051 (0,049-0,052)	0,052
NBS-5L Fonte	2,6 C, 0,7 Mn, 0,3 P, 1,8 Si, 1,0 Cu, 0,02 Mo, 0,03 V	0,148 (0,144-0,150)	0,152
NBS-6E Fonte	2,6 C, 1,4 Mn, 0,4 P, 2,3 Si, 0,3 Cu, 0,02 Mo, 0,02 V	0,074 (0,064-0,082)	0,073
NBS-7F Fonte	2,8 C, 0,4 Mn, 0,9 P, 1,9 Si, 0,05 V	0,015*	0,013
NBS-10G Acier Bessemer	0,2 C, 0,09 Mn	0,008 (0,006-0,01)	0,0076
NBS-19G Acier Siemens-Martin (proc. acide)	0,2 C, 0,6 Mn, 0,2 Si, 0,01 Mo, 0,01 V	0,374 (0,369-0,380)	0,383, 0,376
NBS-30E Acier au chrome-vanadium	0,5 C, 0,8 Mn, 0,3 Si, 0,15 V, 0,01 Mo	0,934 (0,929-0,939)	0,951, 0,949
NBS-36A Acier au chrome-molybdène	0,1 C, 0,4 Mn, 0,4 Si, 0,2 Ni, 0,9 Mo	2,41 (2,39-2,43)	2,42, 2,36†
NBS-55c Fer Siemens-Martin		0,003*	0,0026, 0,0027
NBS-107A Fonte au nickel-chrome-molybdène	2,7 C, 0,6 Mn, 0,3 P, 1,4 Si, 1,0 Ni, 0,8 Mo, 0,03 V	0,479 (0,469-0,491)	0,494, 0,491
NBS-132 Acier au molybdène-tungstène-chrome-vanadium	0,8 C, 0,3 Mn, 0,2 Si, 1,6 V, 7,1 Mo, 6,3 W	4,11 (4,06-4,14)	4,11, 4,15†
NBS-134A Acier rapide	0,8 C, 0,2 Mn, 0,3 Si, 1,3 V, 8,4 Mo, 2,0 W	3,67 (3,64-3,69)	3,71, 3,69†
NBS-153 Acier au molybdène-cobalt	0,5 C, 0,2 Mn, 0,2 Si, 2,0 V, 8,4 Mo, 1,6 W, 8,5 Co	4,14 (4,12-4,17)	4,12, 4,08†
NBS-159 Acier au chrome-molybdène (à teneur en argent)	0,5 C, 0,8 Mn, 0,3 Si, 0,05 V, 0,4 Mo, 0,1 Ag	1,00 (0,99-1,03)	1,01, 1,00†
NBS-363 Acier à faible alliage	0,6 C, 1,5 Mn, 0,7 Si, 0,3 Ni, 0,3 V, 0,03 Mo, 0,05 W	1,31*	1,32, 1,32†
BCS-273 Acier doux	0,05 Mo, 0,3 W	0,075	0,076
NBS-85A Alliage d'aluminium	2,5 Cu, 1,6 Mg, 0,7 Mn, 0,4 Ni, 0,2 Fe, 0,1 Si	0,231 (0,226-0,24)	0,233

Tableau 7 (suite)

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (%)	Cr trouvé (%)
NBS-86C Alliage d'aluminium	7,9 Cu, 1,5 Zn, 0,9 Fe, 0,7 Si	0,029 (0,022-0,032)	0,030
NBS-87a Alliage silicium-aluminium	6,2 Si, 0,6 Fe, 0,6 Ni, 0,4 Mg, 0,3 Mn, 0,2 Ti	0,11*	0,121
NBS-162A Alliage au nickel-cuivre	64,0 Ni, 30,6 Cu, 2,2 Fe, 1,6 Mn, 0,9 Si, 0,5 Al	0,042 (0,036-0,048)	0,041
NBS-360 Zircaloy-2	1,4 Sn, 0,2 Fe	0,114*	0,107

* Résultats provisoires du NBS.

† Résultats obtenus en prenant deux parties aliquotes de la même solution échantillon.

Tableau 8 - Résultats obtenus pour le cobalt dans des échantillons synthétiques au nickel, au molybdène et au tungstène

Matrice*	Co total présent (%)	Co trouvé (%)
Ni*	0,0019	0,0020
	0,0059	0,0060
	0,0109	$0,010_8$
	0,0259	$0,025_9$
	0,0509	$0,051_1$
	0,1009	$0,099_7$
Mo†	0,0010	0,0010
	0,0050	0,0049
	0,0100	0,0099
	0,0250	$0,025_2$
	0,0500	$0,050_1$
W†	0,0010	0,0010
	0,0050	0,0050
	0,0100	$0,010_0$
	0,0250	$0,024_9$
	0,0500	$0,049_8$

* 1 g de nickel sous forme d'hexahydrate de chlorure nickeleux. Ce composé contenait 0,0009% de cobalt calculé par rapport à 1 g de nickel.

† Les métaux au molybdène et au tungstène (1 g) utilisés pour préparer les échantillons synthétiques étaient dépourvus de cobalt.

Tableau 9 - Résultats obtenus pour le cuivre dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène

Matrice*	Cu total présent (%)	Cu trouvé (%)
Mo	0,0052	0,0052
	0,0102	$0,010_2$
	0,0252	$0,025_4$
	0,0502	$0,050_5$
	0,1002	$0,100_9$
W	0,0050	0,0050
	0,0100	0,0098
	0,0250	$0,024_9$
	0,0500	$0,049_9$
	0,1000	$0,100_1$

* Les métaux au molybdène et au tungstène (0,5 g) utilisés pour préparer les solutions synthétiques contenaient 0,0002% et 0% de cuivre, respectivement.

Tableau 10 - Résultats obtenus pour le fer dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène

Matrice*	Fe total présent (%)	Fe trouvé (%)
Mo	0,0179	$0,017_4$
	0,0329	$0,033_0$
	0,0579	$0,055_5$
	0,1079	$0,106_4$
W	0,0156	$0,016_6$
	0,0306	$0,031_0$
	0,0556	$0,056_3$
	0,1056	$0,107_0$

* Les métaux au molybdène et au tungstène (0,5 g) utilisés pour préparer les solutions synthétiques contenaient 0,0079% et 0,0056% de fer, respectivement.

Tableau 11 - Résultats obtenus pour le fer dans les alliages à base de cuivre NBS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Fe)	Fe trouvé (%)
C1103 Laiton de décolletage A	35,7 Zn, 3,7 Pb, 0,9 Sn, 0,2 Ni	0,26	0,256, 0,255, 0,261
C1104 Laiton de décolletage B	35,3 Zn, 2,8 Pb, 0,4 Sn	0,088	0,090, 0,090, 0,090
C1105 Laiton de décolletage C	34,0 Zn, 2,0 Pb, 0,2 Sn	0,044	0,041, 0,041, 0,041
C1106 Laiton marin A	40,1 Zn, 0,75 Sn	0,004	0,0041, 0,0042, 0,0041
C1107 Laiton marin B	37,3 Zn, 0,2 Pb, 1,0 Sn	0,037	0,038, 0,038
C1108 Laiton marin C	34,4 Zn, 0,4 Sn	0,050	0,049, 0,048
C1109 Laiton rouge A	17,4 Zn, 0,1 Sn	0,053	0,054
C1110 Laiton rouge B	15,2 Zn	0,033	0,033
C1111 Laiton rouge C	12,8 Zn	0,010	0,0091
C1112 Métal à dorer A	6,3 Zn, 0,1 Sn	0,070	0,068, 0,068, 0,068
C1113 Métal à dorer B	4,8 Zn	0,043	0,040, 0,039, 0,039
C1114 Métal à dorer C	3,5 Zn	0,017	0,016, 0,016, 0,016
C1115 Bronze commercial A	11,7 Zn, 0,1 Sn	0,13	0,126, 0,126, 0,128
C1116 Bronze commercial B	9,4 Zn	0,046	0,044, 0,044, 0,045
C1117 Bronze commercial C	6,9 Zn	0,014	0,014, 0,014, 0,014
C1118 Laiton d'aluminium A	21,9 Zn, 2,8 Al	0,065	0,065, 0,065, 0,066
C1119 Laiton d'aluminium B	20,5 Zn, 2,1 Al	0,030	0,030, 0,030, 0,029
C1120 Laiton d'aluminium C	18,1 Zn, 0,1 Pb, 1,5 Al, 0,1 Sb	0,015	0,014, 0,015, 0,014
124d Métal Once	5,1 Zn, 5,2 Pb, 4,6 Sn, 0,2 Sb, 1,0 Ni	0,18	0,181

Tableau 12 - Résultats obtenus pour le manganèse dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène

Matrice*	Mn total présent (%)	Mn trouvé (%)
Mo	0,0013	0,0013
	0,0053	0,0052
	0,0103	$0,010_3$
	0,0253	$0,025_3$
	0,0503	$0,050_7$
	0,1003	$0,101_7$
W	0,0010	0,0009
	0,0050	0,0049
	0,0100	$0,010_0$
	0,0250	$0,024_8$
	0,0500	$0,049_7$
	0,1000	$0,098_8$

* Les métaux au molybdène et au tungstène (0,5 g) utilisés pour préparer les solutions synthétiques contenaient 0,0003% et 0% de manganèse, respectivement.

Tableau 13 - Résultats obtenus pour le molybdène dans le fer et l'acier NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Mo)	Mo trouvé (%)	
			Après extraction α-benzoinoxime	Après extraction α-benzoinoxime et xanthate
NBS-3b Fonte blanche	0,4 Mn, 1,0 Si, 2,4 C	0,002 (0,001-<0,01)	0,0015, 0,0014	--
NBS-4j Fonte	3,0 C, 0,8 Mn, 1,3 Si	0,080*	0,078	--
NBS-12H Acier Siemens-Martin (procé basique)	0,8 Mn, 0,2 Si	0,006 (0,005-0,007)	0,0050, 0,0048	--
NBS-33d Acier au nickel	3,6 Ni, 0,5 Mn, 0,3 Si	0,246 (0,242-0,249)	0,245	--
NBS-36A Acier au chrome-molybdène	0,4 Si, 2,4 Cr, 0,4 Mn	0,920 (0,91-0,930)	0,918	--
NBS-50a Acier au chrome-tungstène-vanadium	18,3 W, 3,5 Cr, 1,0 V, 0,5 Si, 0,7 Cu	0,009 (0,005-0,014)	--	0,016, 0,016
NBS-50B Acier au tungstène-chrome-vanadium	18,1 W, 0,7 C, 0,3 Si, 4,1 Cr, 1,0 V	0,401 (0,384-0,415)	--	0,401
NBS-111a Acier au nickel-molybdène	0,7 Mn, 0,3 Si, 1,7 Ni	0,222*	0,227	--
NBS-121B Acier au chrome 18 et nickel 11	1,5 Mn, 0,6 Si, 11,2 Ni, 17,7 Cr, 0,4 Ti	0,073 (0,070-0,076)	0,073	--
NBS-123b Acier inoxydable stabilisé au niobium-tantale	0,2 W, 0,8 Nb, 0,2 Ta, 0,5 Si	0,17*	0,166	0,172
NBS-152 acier Siemens-Martin	0,5 C, 0,8 Mn, 0,2 Si	0,013*	0,013	--
NBS-155 Acier au chrome-tungstène	0,5 W, 1,2 Mn, 0,3 Si, 0,5 Cr, 0,9 C	0,039 (0,035-0,043)	0,037	0,038
NBS-160A Acier au chrome 19, nickel 14 et molybdène 3	14,1 Ni, 18,8 Cr, 1,6 Mn, 0,6 Si	2,83*	2,84	--
BCS-219/2 Acier au nickel-chrome-molybdène	0,2 W, 2,5 Ni, 0,8 Cr, 0,3 Si, 0,6 Mn	0,43 (0,41-0,45)	0,427	0,425
BCS-273 Acier doux	0,3 W	$0,04_5$	0,041	0,040

* Résultats provisoires du NBS.

Tableau 14 - Résultats obtenus pour le nickel dans des échantillons synthétiques au molybdène et au tungstène

Matrice*	Ni total présent (%)	Ni trouvé (%)
Mo	0,0011	0,0012
	0,0051	0,0052
	0,0101	$0,010_1$
	0,0251	$0,024_8$
	0,0501	$0,050_1$
	0,0901	$0,090_4$
W	0,0018	0,0018
	0,0058	0,0058
	0,0108	$0,010_8$
	0,0258	$0,025_8$
	0,0508	$0,050_9$
	0,0908	$0,090_5$

* Les métaux au molybdène et au tungstène (0,5 g) utilisés pour préparer les solutions synthétiques contenaient 0,0001% et 0,0008% de nickel, respectivement.

Tableau 15 - Résultats obtenus pour le nickel dans des alliages à base de cuivre NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Ni)	Ni trouvé (%)*
NBS-C1101 Laiton à cartouches B	30,3 Zn	0,013 (0,013-0,014)	0,014, 0,014, 0,014
NBS-C1102 Laiton à cartouches C	27,1 Zn	0,005 (0,005-0,006)	0,005, 0,005, 0,005
NBS-C1103 Laiton de décolletage A	35,7 Zn, 3,7 Pb, 0,9 Sn	0,16	0,151, 0,151, 0,150
NBS-C1104 Laiton de décolletage B	35,3 Zn, 2,8 Pb, 0,4 Sn	0,070	0,070, 0,070, 0,071
NBS-C1105 Laiton de décolletage C	34,0 Zn, 2,0 Pb, 0,2 Sn	0,043	0,044, 0,045, 0,045
NBS-C1106 Laiton marin A	40,1 Zn, 0,7 Sn	0,025 (0,024-0,025)	0,025, 0,025, 0,025
NBS-C1107 Laiton marin B	37,3 Zn, 1,0 Sn	0,098	0,098, 0,098, 0,098
NBS-C1108 Laiton marin C	34,4 Zn, 0,4 Sn	0,033 (0,031-0,037)	0,032, 0,032, 0,032
NBS-C1109 Laiton rouge A	17,4 Zn	0,10 (0,10-0,12)	0,104, 0,103, 0,104
NBS-C1110 Laiton rouge B	15,2 Zn	0,053 (0,051-0,054)	0,052, 0,052, 0,052
NBS-C1111 Laiton rouge C	12,8 Zn	0,022	0,021, 0,021, 0,021
NBS-C1112 Métal à dorer A	6,3 Zn	0,100	0,099, 0,098, 0,097
NBS-C1113 Métal à dorer B	4,8 Zn	0,057	0,056, 0,056, 0,056
NBS-C1114 Métal à dorer C	3,5 Zn	0,021	0,021, 0,021, 0,021
NBS-C1115 Bronze commercial A	11,7 Zn	0,074	0,073, 0,074, 0,074
NBS-C1116 Bronze commercial B	9,4 Zn	0,048	0,048, 0,048, 0,047
NBS-C1117 Bronze commercial C	6,9 Zn	0,020	0,020, 0,020, 0,020
NBS-37E Tôle de laiton	27,9 Zn, 1,0 Pb, 1,0 Sn	0,53 (0,52-0,55)	0,534
NBS-52c Bronze moulé	2,1 Zn, 7,9 Sn	0,76 (0,76-0,77)	0,759
NBS-62D Bronze au manganèse	37,1 Zn, 1,2 Al, 0,7 Mn	0,28 (0,27-0,29)	0,286
NBS-63C Métal anti-friction au bronze phosphoreux	9,4 Pb, 9,0 Sn, 0,5 Sb, 0,1 P	0,32 (0,31-0,32)	0,312
NBS-124d Métal Once	5,1 Zn, 5,2 Pb, 4,6 Sn	0,99	0,998
NNBS-158 Bronze siliceux	2,1 Zn, 2,7 Si, 1,5 Fe, 1,3 Mn, 1,0 Sn, 0,5 Al	0,006 (0,0056-0,0064)	0,0063
NBS-164 Bronze au manganèse-aluminium	21,9 Zn, 2,5 Fe, 4,7 Mn, 0,6 Sn, 6,2 Al	0,046 (0,044-0,05)	0,046
NBS-184 Bronze d'étain plombé	2,7 Zn, 1,4 Pb, 6,4 Sn	0,50 (0,48-0,51)	0,509
BCS-183/1 Bronze	5,2 Zn, 3,5 Pb, 5,0 Sn, 0,5 P, 0,2 Sb, 0,1 As	0,51 (0,47-0,53)	0,503
BCS-207 Bronze "C"	2,5 Zn, 9,8 Sn	0,09 (0,08-0,11)	0,095
BCS-179 Bronze au manganèse "B"	33,9 Zn, 0,8 Pb, 1,8 Sn, 0,9 Fe, 1,0 Mn, 1,6 Al	1,01 (0,96-1,05)	1,00

* Les résultats obtenus pour les alliages de la série NBS "C" ont été tirés des rapports suivants:

- LaRochelle, A.E., Penner (Donaldson), E.M., McMaster, C.H. et Inman, W.R., "Determination of copper, zinc, iron, nickel, tin and lead in spectrographic standard samples of brasses for the National Bureau of Standards, Washington, D.C.", Mineral Sciences Division Test Report, AC-62-18, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1962.
- Idem, "Analysis of brasses, bronzes and gilding metal for the National Bureau of Standards, Washington, D.C.", Mineral Sciences Division Test Report, AC-63-92, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1963.

Tableau 16 - Résultats obtenus pour le nickel dans des alliages à base d'aluminium et de magnésium NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Ni)	Ni trouvé (%)*
NBS-171 Alliage à base de magnésium	3,0 Al, 1,0 Zn, 0,5 Mn	0,0009 (0,0007-0,0014)	0,0008
NBS-85B Alliage d'aluminium	4,0 Cu, 0,6 Mn, 0,2 Si	0,084 (0,079-0,091)	0,089, 0,088
NBS-86C Alliage d'aluminium	7,9 Cu, 0,7 Si	0,030 (0,02-0,035)	0,030, 0,030
NBS-87a Alliage d'aluminium siliceux	6,2 Si, 0,3 Mn	0,57	0,561
BCS-182/1 Alliage d'aluminium siliceux	11,5 Si, 0,3 Mn	0,04 (0,03-0,05)	0,040
BCS-268 Alliage d'aluminium siliceux	4,9 Si, 1,3 Cu, 0,2 Mn	0,12 (0,11-0,136)	0,120
BCS-307 Alliage cérium zinc zirconium magnésium	2,8 terres rares 2,1 Zn, 0,6 Zr	0,001 ou moins	0,0006
NBS-171		0,0109*	$0,010_9$
BCS-307		0,0106†	$0,010_5$

* 0,01% de nickel ajouté.

† Valeur comprend le nickel trouvé et 0,01% ajouté.

Tableau 17 - Résultats obtenus pour le sélénium dans des barres de cuivre commercial PCMRC

Échantillon	Valeur recommandée (µg/g Se)	Se trouvé (µg/g)
SSC-1	7,3	8,8, 9,0
SSC-2	2,6	2,8, 3,4
SSC-3	3,9	4,8, 5,0
SSC-4	2,9	3,4, 3,6

Tableau 18 - Résultats obtenus pour le silicium dans des alliages synthétiques à base de cuivre

Échantillon	Si total présent (%)	Si trouvé (%)
Cu metal*	0,0014	0,0014
	0,0044	0,0043
	0,0084	0,0085
C1118 Bronze d'aluminium A†	0,0031	0,0033
	0,0051	0,0052
	0,0081	0,0078

* Le cuivre métal (1 g) utilisé pour préparer les solutions synthétiques contenait 0,0004% de silicium.

† Si présent, 0,0021% (voir tableau 19).

Tableau 19 - Résultats obtenus pour le silicium dans des alliages à base de cuivre NBS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Si)	Si trouvé (%)*
C1100 Laiton à cartouches	0,1 Pb, 0,01 P	0,01†	0,0094, 0,0095, 0,0094
C1101 Laiton à cartouches B	0,002 P, 0,009 As	0,005†	0,0050, 0,0048, 0,0050
C1102 Laiton à cartouches C	0,005 P, 0,004 As	0,002†	0,0017, 0,0018, 0,0015
C1118 Laiton d'aluminium A	2,8 Al, 0,13 P, 0,007 As	0,0021	0,0021, 0,0020, 0,0023
C1119 Laiton d'aluminium B	2,1 Al, 0,07 P, 0,04 As	0,0015	0,0015, 0,0015, 0,0015
C1120 Laiton d'aluminium C	1,5 Al, 0,018 P, 0,09 As	0,0011	0,0013, 0,0011, 0,0009

* Résultats tirés des rapports suivants:

- Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R., "Determination of silicon in aluminum brasses for NBS spectrographic standards", Mineral Sciences Division Test Report, AC-64-51, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1964.
- LaRochelle, A.E., Penner (Donaldson), E.M., McMaster, C.H. et Inman, W.R., "Determination of arsenic, beryllium, bismuth, cadmium, manganese, phosphorus and silicon in spectrographic standard samples of brasses for the National Bureau of Standards, Washington, D.C.", Mineral Sciences Division Test Report AC-64-138, Direction des mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1964.

† Valeur indiquée à titre de renseignement seulement; non certifiée.

Tableau 20 - Résultats obtenus pour le tellure dans des alliages à base de cuivre NBS

Échantillon	Valeur recommandée (µg/g Te)	Se trouvé (µg/g)
C1110 Laiton à cartouches	35	34,8, 34,3
C1101 Laiton à cartouches B	15	13,5, 13,4
C1102 Laiton à cartouches C	3	0,8, 0,8

Tableau 21 - Résultats obtenus pour l'étain dans le fer, l'acier et les alliages non-ferreux NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Sn)	Sn trouvé (%)	
			Spectrophotométrie d'absorption atomique	Méthode spectrophotométrique Galléine
NBS-19G Acier Siemens-Martin (proc. acide)	0,6 Mn, 0,2 Si, 0,4 Cr, 0,03 Nb	0,008 (0,008-0,009)	0,0081	0,0095
NBS-32E Acier au nickel-chrome	0,8 Mn, 0,3 Si, 1,2 Ni, 0,7 Cr	0,011*	0,011, 0,011	0,013
NBS-33C Acier au nickel	0,7 Mn, 0,3 Si, 3,3 Ni	0,003 (0,003-0,004)	0,0025	--
NBS-36A Acier au chrome-molybdène	0,4 Mn, 0,4 Si, 2,4 Cr, 0,9 Mo	0,011 (0,010-0,012)	0,010	0,012
NBS-55e Fer Siemens-Martin	0,01 As	0,007 (0,006-0,008)	0,0054, 0,0054	--
NBS-101E Acier au chrome 18 - nickel 9	1,8 Mn, 0,4 Si, 9,5 Ni, 18,0 Cr, 0,4 Mo	0,020 (0,019-0,023)	0,020	--
NBS-125 Acier riche en silicium	5,0 Si	0,007 (0,005-0,008)	0,0066	0,0092
NBS-152 Acier Siemens-Martin (proc. basique)	0,8 Mn, 0,2 Si	0,036 (0,035-0,039)	0,037	--
NBS-160A Acier au chrome 19 - nickel 14 - molybdène 3	1,6 Mn, 0,6 Si, 14,1 Ni, 18,7 Cr, 2,8 Mo	0,013 (0,010-0,017)	0,012	--
BCS-218/2 Acier au carbone	0,6 Mn, 0,2 Si, 0,04 As	0,035 (0,032-0,037)	0,033, 0,033	0,034
BCS-273 Acier doux		0,065 (0,060-0,068)	0,065	0,065
NBS-37E Tôle de laiton	69,6 Cu, 27,9 Zn, 1,0 Pb	1,00 (0,98-1,02)	0,995	1,02
NBS-62D Bronze au manganèse	59,1 Cu, 37,1 Zn, 1,2 Al, 0,7 Mn	0,38 (0,37-0,40)	0,397	0,403
NBS-157A Alliage de cuivre-nickel-zinc	58,6 Cu, 29,1 Zn, 11,8 Ni	0,021 (0,016-0,026)	0,022	0,024
NBS-158 Bronze au silicium	90,9 Cu, 2,7 Si, 2,1 Zn, 1,3 Mn	0,97 (0,96-0,99)	0,990	0,985
NBS-164 Bronze manganèse-aluminium	63,8 Cu, 21,9 Zn, 6,2 Al, 4,7 Mn	0,63 (0,60-0,64)	0,632	0,673, 0,655
NBS-C1101 Laiton à cartouches B	69,5 Cu, 30,3 Zn	0,016	--	0,017

Tableau 21 (suite)

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Sn)	Sn trouvé (%)	
			Spectrophotométrie d'absorption atomique	Méthode spectrophotométrique Galléine
NBS-C1102 Laiton à cartouches C	72,9 Cu, 27,1 Zn	0,006	--	0,0058
NBS-C1116 Bronze commercial B	90,4 Cu, 9,4 Zn	0,044	--	0,043
BCS-Bronze au manganèse "B"	58,8 Cu, 33,9 Zn, 1,0 Mn, 0,9 Fe, 1,6 Al, 1,0 Ni, 0,05 Sb	1,75 (1,64-1,88)	--	1,74
NBS-94B Alliage à base de zinc	4,1 Al	0,006 (0,005-0,006)	0,0055	0,0056
NBS-87 Alliage silicium-aluminium	6,2 Si, 0,6 Ni, 0,2 Ti	0,063 (0,05-0,077)	0,063	0,063
BCS-268 Alliage silicium-aluminium	4,9 Si, 1,3 Cu	0,03	0,031	0,029
NBS-176 Alliage à base de titane	5,2 Al	2,47*	2,49	--
NBS-360 Zircaloy-2		1,43*	1,45	1,44

* Résultats provisoires du NBS.

Tableau 22 - Résultats obtenus pour le titane dans des échantillons synthétiques au molybdène, au tungstène et à l'aluminium

Matrice*	Ti total présent (%)	Ti trouvé (%)†
Mo	0,0013	0,0012
	0,0053	0,0050
	0,0103	$0,010_3$
	0,0253	$0,025_3$
	0,0503	$0,049_9$
	0,1003	$0,100_3$
W	0,0010	0,0009
	0,0050	0,0050
	0,0100	$0,010_0$
	0,0250	$0,025_0$
	0,0500	$0,049_9$
	0,1000	$0,100_1$
Al	0,0011	0,0011
	0,0051	0,0052
	0,0101	$0,010_6$
	0,0251	$0,025_0$
	0,0501	$0,050_5$

* Les métaux au molybdène, au tungstène et à l'aluminium (0,5 g) utilisés pour préparer les solutions synthétiques contenaient 0,0003, 0,0000 et 0,0001% de titane, respectivement.

† Les résultats indiqués pour les échantillons à l'aluminium sont tirés de l'article cité à la référence 2 (p. 108).

Tableau 23 - Résultats obtenus pour le titane dans le fer, l'acier et les alliages non-ferreux NBS et BCS.

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% Ti)	Ti trouvé (%)*
NBS-85B Alliage d'aluminium	4,0 Cu, 0,2 Fe, 0,6 Mn, 0,2 Si, 1,5 Mg, 0,2 Cr	0,022 (0,022-0,024)	0,022
NBS-86C Alliage d'aluminium	7,9 Cu, 1,5 Zn, 0,9 Fe, 0,7 Si	0,035 (0,033-0,036)	0,035
BCS-263 Alliage d'aluminium	0,4 Fe, 0,5 Mn, 0,2 Si, 4,2 Mg, 0,3 Cr	0,05 (0,045-0,056)	0,052
BCS-268 Alliage silicium-aluminium	1,4 Cu, 0,6 Mg, 4,9 Si, 0,4 Fe, 0,2 Mn	<0,02 (0,01-0,02)	0,014
NBS-162A Alliage nickel-cuivre	30,6 Cu, 64,0 Ni, 2,2 Fe, 1,6 Mn, 0,5 Al, 0,9 Si	0,005 (0,004-0,007)	0,0044
NBS-169 Alliage nickel-chrome	77,3 Ni, 20,3 Cr, 1,4 Si, 0,5 Fe, 0,2 Co	0,006 (0,005-0,009)	0,0056
NBS-4i Fonte	3,3 C, 0,8 Mn, 1,5 Si, 0,3 Cu	0,026 (0,022-0,029)	0,027
NBS-6F Fonte	2,9 C, 0,5 Mn, 0,5 P, 1,9 Si, 0,3 Cu, 0,4 Cr	0,063 (0,055-0,070)	0,059
NBS-115 Fonte cuivre-nickel-chrome	2,4 C, 1,0 Mn, 1,6 Si, 6,4 Cu, 15,9 Ni, 2,2 Cr	0,021	0,028
NBS-121b Acier au chrome-nickel	1,5 Mn, 0,6 Si, 11,1 Ni, 17,7 Cr	0,414 (0,410-0,419)	0,399
NBS-122d Fonte	3,3 C, 0,5 Mn, 0,3 P, 0,6 Si	0,007 (0,005-0,009)	0,0054

* Résultats tirés de l'article cité à la référence 2 (p. 108).

Tableau 24 - Résultats obtenus pour le tungstène dans l'acier NBS et BCS

Échantillon	Composition nominale (%)	% Mo	Valeur certifiée et intervalle (% W)	W trouvé (%)*
NBS-50a Acier au chrome-tungstène	0,3 Mn, 0,5 Si, 3,5 Cr, 1,0 V, 0,1 Cu, 0,1 Ni, 0,04 As	0,009	18,25 (18,16-18,34)	18,2
NBS-50B Acier au tungstène-chrome-vanadium	0,3 Mn, 0,3 Si, 0,1 Cu, 0,1 Ni, 4,1 Cr, 1,0 V, 0,04 As	0,401	18,05 (17,95-18,14)	17,9
NBS-101E Acier au chrome-nickel	1,8 Mn, 0,4 Si, 0,4 Cu, 9,5 Ni, 18,0 Cr, 0,04 V, 0,2 Co	0,426	0,056	0,054†
NBS-123a Acier au chrome-nickel (avec niobium)	0,8 Nb, 0,04 V, 0,5 Si, 18,1 Cr	0,12	0,11*	0,108
NBS-123b Acier inoxydable stabilisé au niobium-tantale	0,8 Nb, 0,2 Ta, 0,5 Si, 0,05 V	0,17	0,18*	0,182
NBS-134A Acier rapide au molybdène-tungstène	0,2 Mn, 0,3 Si, 0,1 Cu, 0,1 Ni, 3,7 Cr, 1,3 V	8,35	2,00 (1,97-2,05)	2,03†
NBS-153 Acier au cobalt-molybdène-tungstène	0,2 Mn, 0,2 Si, 0,1 Cu, 0,1 Ni, 4,1 Cr, 2,0 V, 8,5 Co	8,38	1,58 (1,54-1,61)	1,55†
NBS-155 Acier au chrome-tungstène	1,2 Mn, 0,3 Si, 0,1 Cu, 0,1 Ni, 0,5 Cr, 0,02 V	0,039	0,517 (0,508-0,526)	0,517
BCS-220/1 Acier rapide au tungstène-molybdène	5,1 Cr, 2,1 V, 0,1 Co, 0,2 Si, 0,3 Mn, 0,2 Ni, 0,2 Cu, 0,03 As	5,20	6,86 (6,78-7,00)	6,78
BCS-246 Acier inoxydable 18/12 au niobium-molybdène	0,8 Nb, 18,8 Cr, 12,1 Ni, 0,1 Cu	2,89	0,22 (0,19-0,23)	0,223†
BCS-271 Acier doux	0,1 Cr, 0,1 Sn	0,19	$0,01_5$ (0,013-0,019)	0,016
BCS-273 Acier doux	0,1 Cr, 0,2 Cu, 0,1 Sn, 0,05 V	0,045	$0,28_0$ (0,271-0,282)	0,287
BCS-281 Acier à faible teneur en tungstène	0,1 Si, 0,1 Mn	0,02	0,70 (0,68-0,73)	0,696
BCS-282 Acier à faible teneur en tungstène	0,1 Si, 0,1 Mn, 0,1 Cr, 0,02 V	0,02	1,30 (1,28-1,32)	1,29

* Résultats provisoires du NBS.

† Molybdène éliminé par extraction au chloroforme et xanthate.

Tableau 25 - Résultats obtenus pour le vanadium dans le fer, l'acier et les alliages non-ferreux NBS

Échantillon	Composition nominale (%)	Valeur certifiée et intervalle (% V)	V trouvé (%)
6F Fonte	0,4 Cr, 0,1 Ti, 0,5 Mn	0,032 (0,027-0,038)	0,031
19G Acier Siemens-Martin (proc. acide)	0,4 Cr, 0,6 Mn	0,012	0,012
30E Acier au chrome-vanadium	0,9 Cr, 0,8 Mn	0,149 (0,146-0,152)	0,146
32E Acier au nickel-chrome	0,7 Cr, 1,2 Ni, 0,8 Mn	0,002 (0,001-0,004)	0,0013
36A Acier au chrome-molybdène	2,4 Cr, 0,9 Mo, 0,4 Mn	0,006 (0,005-0,007)	0,0041, 0,0040*
85B Alliage d'aluminium	0,2 Cr, 4,0 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn	0,006	0,0069
87A Alliage silicium-aluminium	6,2 Si, 0,2 Ti, 0,1 Cr	<0,01	0,0080
100A Acier au manganèse	1,7 Mn	0,003	0,0019
101E Acier au chrome-nickel	18,0 Cr, 9,5 Ni, 1,8 Mn	0,043 (0,038-0,045)	0,039*, 0,039*
106B Acier au chrome-molybdène-aluminium	1,2 Cr, 0,2 Mo, 1,1 Al, 0,5 Mn	0,003 (0,002-0,005)	0,0030
111A Acier au nickel-molybdène	1,7 Ni, 0,2 Mo, 0,2 Cr, 0,7 Mn	0,002	0,0020
133 Acier au chrome-molybdène	13,6 Cr, 0,6 Mo, 0,8 Mn	0.020 (0,014-0,025)	0,018*
139 Acier au chrome-nickel-molybdène	0,5 Cr, 0,6 Ni, 0,2 Mo, 0,9 Mn	0,002	0,0016
155 Acier au chrome-tungstène	0,5 Cr, 0,5 W, 1,2 Mn	0,014 (0,010-0,022)	0,012
159 Acier au chrome-molybdène-argent	1,0 Cr, 0,4 Mo, 0,1 Ag, 0,8 Mn	0,054 (0,046-0,06)	0,053
160A Acier au chrome-nickel-molybdène	18,8 Cr, 14,1 Ni, 2,8 Mo, 1,6 Mn	0,052	0,050*
161 Alliage de fonderie au nickel-chrome	64,3 Ni, 16,9 Cr, 15,0 Fe, 0,5 Co, 1,3 Mn	0,029 (0,023-0,034)	0,029*

* Chrome séparé par cathode en mercure.

Tableau 26 - Résultats obtenus pour le zinc dans des échantillons synthétiques au nickel, au molybdène et au tungstène

Matrice*	Zn total présent (%)	Zn trouvé (%)
Ni*	0,0022	0,0026
	0,0062	0,0060
	0,0112	$0,010_7$
	0,0262	$0,025_9$
	0,0512	$0,051_4$
	0,1012	$0,101_1$
Mo†	0,0012	0,0011
	0,0052	0,0051
	0,0102	$0,010_1$
	0,0252	$0,025_3$
	0,0502	$0,050_2$
W†	0,0011	0,0010
	0,0051	0,0049
	0,0101	$0,010_0$
	0,0251	$0,024_8$
	0,0501	$0,050_1$

* 1 g de nickel ajouté sous forme d'hexahydrate de chlorure nickeleux. Ce composé contenait 0,0012% de zinc calculé par rapport à 1 g de nickel.

† Les métaux au molybdène et au tungstène utilisés pour préparer les solutions synthétiques contenaient 0,0002 et 0,0001% de zinc, respectivement.

ANNEXE B

Tableau 1 - Acides et alcalis communs - données utiles

	HCl	HNO_3	HF	$HClO_4$	H_2SO_4	H_3PO_4	CH_3COOH	NH_4OH
Volume moléculaire	36,46	63,02	20,01	100,46	98,07	98,00	60,03	35,04
Gravité spécifique moyenne du réactif concentré	1,19	1,42	1,15	1,68	1,84	1,69	1,06	0,90
Pourcentage moyen présent dans le réactif concentré	36,0	69,5	48,0	71,0	96,0	85,0	99,5	58,6
Grammes d'ingrédient "actif" par mL	0,426	0,985	0,552	1,19	1,77	1,44	1,055	0,527
Molarité du réactif concentré	11,7	15,6	27,6	11,8	18,0	14,7	17,6	15,1
Volume (mL) du réactif concentré par litre de solution à 1 M	85,5	64,0	36,2	84,4	55,6	68,2	56,9	66,5